Ueber

Chlor- und Chlorbrom-Derivate des Anethols.

—×—

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Robert Mollenkopf

aus Stuttgart.

1892

Neues Tagblatt Aktien-Gesellschaft, Stuttgart.

Ueber

Chlor- und Chlorbrom-Derivate des Anethols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Robert Mollenkopf

aus Stuttgart.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meiner lieben Mutter

in inniger Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0100

Die Einwirkung des Broms auf Anethol und die Ableitung neuer Derivate aus diesen gebromten Anetholen bildeten schon den Gegenstand eingehender Untersuchungen.

Cahours[1]) stellte durch Einträufeln von Brom in die ätherische Lösung des Anethols ein Tribromanethol dar und später erhielt Ladenburg[2]) das Dibromadditionsprodukt durch vorsichtiges Bromieren des Anethols. Dass dieses von Cahours dargestellte dreifach bromierte Anethol, welches derselbe als ein Substitutionsprodukt betrachtete, nur ein monosubstituiertes Anethol, also ein Monobromanetholdibromid war, — wie man schon aus den von Ladenburg gemachten Beobachtungen schliessen konnte — wurde in der Folge von Gärttner und Hell endgültig festgestellt.

Durch weiteres Bromieren des Anethols gelang es Günthert und Hell ein Dibromanetholdibromid zu erhalten, während Breuninger und Hell durch mehrstündiges Erhitzen von Monobromanetholdibromid mit zwei Mol. Brom im geschlossenen Rohr auf 160° zu dem Tribromanetholdibromid gelangten.

---

[1]) Annal. B. 41. 60.

[2]) Annal. Suppl. B. 8 87.

Aus diesen gebromten Anetholen wurden durch Oxydation mittels Chromsäure in eisessigsaurer Lösung bromhaltige Ketone von der Formel

$$C_6H \cdot H_{3-n}Br_n < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

gewonnen.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Ketone des Di-, Tri- und Tetrabromids wurde das in der Seitenkette befindliche Bromatom herausgenommen und durch die NH_2-gruppe ersetzt, welche sich aber mit der CO-gruppe unter Wasseraustritt kondensierte.

Anders verhielt sich das NH_3 dem Keton des Tribromanetholdibromid gegenüber, indem es hier nicht nur das Bromatom der Seitenkette, sondern auch noch eines des Kerns eliminierte, wobei an Stelle der zwei ausgetretenen Bromatome die $>$NH-gruppe trat.

Vielseitiger als die Einwirkung des Ammoniaks auf die Ketone gestaltete sich die des Anilins.

Durch Erhitzen des Ketons des Monobromanetholdibromids mit Anilin wurde, wie Günthert beobachtete, in dem Keton das Bromatom der Seitenkette durch den Anilinrest unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin ersetzt, während durch Einwirken von Anilin auf das Keton des Anetholdibromids keine greifbaren Resultate erzielt werden konnten, da die erhaltene dunkle, harzige Masse allen Kristallisations- und Reinigungsversuchen widerstand, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde.

Interessant war dagegen das Verhalten des Anilins gegen das Keton des Dibromanetholdibromids, denn auffallenderweise wurde hier ein Körper erhalten, der kein Brom mehr enthielt, indem neben dem Bromatom der Seitenkette auch noch die zwei Bromatome des Kerns durch den Anilinrest ersetzt wurden. Günthert stellte für dieses Anilinprodukt zwei Formeln auf, da die gefundenen Werte der Analyse sowohl der einen, als der

andern genügten. Dem Körper kommt entweder die Formel zu

$$C_6H_2(NHC_6H_5)_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH(NHC_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$$

oder

$$C_6H_2(NHC_6H_5)_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ NC_6H_5 \end{matrix}$$

$$C_6H_2(NHC_6H_5)_2 < \begin{matrix} | \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ OCH_3. \end{matrix}$$

In anderer Weise, als bei dem Keton des Dibromanetholdibromids verlief die Einwirkung des Anilins auf das Keton des Tribromanetholdibromids. Wurden dort sämtliche Bromatome durch den Anilinrest ersetzt, so blieben hier dagegen die Bromatome des Kerns wieder unversehrt. Nach Breuninger fand die Reaktion bei dem Keton des 5fach bromierten Anethols in der Art statt, das aus 2 Mol. des Ketons je das Bromatom der Seitenkette unter Bildung von 2 Mol. bromwasserstoffsaurem Anilin austrat, wobei die $>NC_6H_5$-gruppe die Bindung der zwei Mol. Keton übernahm. Es entstand so ein Körper von der Formel

$$C_6HBr_3 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ >NC_6H_5 \end{matrix}$$

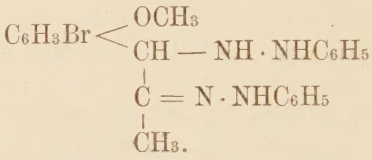
$$C_6HBr_3 < \begin{matrix} CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ OCH_3. \end{matrix}$$

Diese Reihe von gleichzeitig brom- und stickstoffhaltigen Derivaten des Anethols erfuhr eine weitere Vermehrung durch die Untersuchungen, welche Breuninger über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Ketone aus Monobrom- und Dibromanetholdibromid anstellte. Breuninger fand, dass bei dem Keton des Monobromanetholdibromids 2 Mol. Phenylhydrazin in Reaktion treten, und zwar verbindet sich das eine Molekül mit

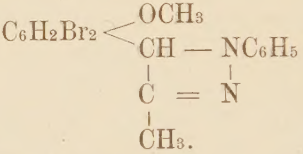
der CO-gruppe unter H_2O-abspaltung, während das andere das Bromatom der Seitenkette unter Eintritt des einwertigen Phenylhydrazinrestes eliminiert.

Auf das Keton des Dibromanetholdibromids wirkt dagegen nur ein Molekül Phenylhydrazin, welches das Bromatom der Seitenkette ersetzt und zugleich mit der CO-gruppe Wasser abspaltet.

Dem ersteren Körper kommt die Formel zu:

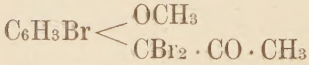
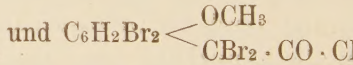


Dem letzteren die Formel:



An diese genaue Untersuchung über die Einwirkung stickstoffhaltiger Basen auf die Ketone der Anetholbromide reihten sich weitere Versuche, welche die Darstellung bromhaltiger Derivate des Anethols bezweckten.

So erhielt Breuninger durch Erhitzen der Ketone des Monobrom- und Dibromanetholdibromids schon bei Wasserbadtemperatur höher bromierte Ketone, welche in der Seitenkette zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Bromatome trugen. Die von Breuninger dargestellten höher bromierten Ketone hatten also die Formel

 und 

Ferner gelang es, aus den bromierten Anetholen durch Reduktion mittels Zinkstaub die zwei Bromatome der Seitenkette herauszunehmen und die Allylgruppe wieder herzustellen.

Hiebei zeigte das aus Monobromanetholdibromid durch Zinkstaub erhaltene Produkt, im Gegensatz zu den andern mittels Zinkstaub reduzierten Bromanetholen, nicht mehr die Fähigkeit Brom zu addieren, was jedenfalls dadurch zu erklären ist, dass das bei der Reaktion entstandene Bromzink polymerisierend gewirkt und so einen Körper geschaffen hat, der nicht mehr als ungesättigte Verbindung betrachtet werden konnte.

Während so die Einwirkung von Brom auf Anethol genau erforscht und die verschiedensten bromhaltigen Derivate aus diesen gebromten Anetholen hergestellt waren, war über gechlorte Anetholderivate nur weniges bekannt.

Die ersten Versuche, Chlorderivate des Anethols darzustellen, stammten von Cahours[1]), welcher durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Anethol zum Ziele zu gelangen suchte. Cahours schilderte die Einwirkung des Chlors auf Anethol eine viel verwickeltere, als die des Broms. Je länger das Einleiten von Chlor fortgesetzt wurde, desto chlorreichere Produkte erhielt er. Er gelangte so schliesslich zu einem Körper, der zwischen 4 und 5 Chloratome enthielt. Obwohl sich dieses Produkt durch weiteres Einleiten von Chlor nicht mehr zu verändern schien, zweifelte Cahours doch nicht daran, dass im starken Sonnenlicht die Chlorierung noch weiter getrieben werden könnte. Cahours betrachtete das erhaltene zähflüssige Endprodukt als reines Substitutionsprodukt, während auch hier, wie bei dem Tribromanethol zwei Atome Halogen zur Aufschliessung der doppelten Bindung der Seitenkette dienten, wie später noch gezeigt werden wird. Ein Versuch Cahours', den Körper zu destillieren, um zu einheitlichen Produkten zu gelangen, schlug fehl, da sich derselbe unter Entwicklung von Salzsäure und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes vollkommen zersetzte.

[1]) Annal. B. 41. 63.

Ein einzigesmal erhielt Cahours einen Körper, für welchen die Analyse auf ein Trichloranethol stimmte, doch konnte er denselben nicht zu jeder Zeit bekommen; er verdankte das Produkt eben dem Umstande, dass er die Einleitung des Chlors zufälligerweise in dem Augenblicke unterbrach, als die für ein Trichloranethol erforderliche Menge Chlor eingetreten war. Eine Reinigung des Körpers durch Destillation konnte hier ebensowenig wie bei dem höher chlorierten Produkt vorgenommen werden, da er sich beim Destillieren ebenfalls zersetzte. Wahrscheinlich war auch dieses Produkt nicht einheitlicher Natur, sondern bestand aus einem Gemenge höher- und niedergechlorter Anethole.

Besseren Erfolg als Cahours mit dem Einleiten von Chlor hatte Ladenburg[1]) mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anethol, indem es ihm gelang, einen einheitlichen Körper, ein bei 258° siedendes Anetholmonochlorid, zu erhalten.

Diese beiden Wege, welche zu Chlorderivaten führten, wurden von mir gleichfalls eingeschlagen. Durch Einleiten von Chlor in Anethol wurden dieselben syrupartigen Produkte erzielt, wie sie schon Cahours bekommen hatte. Da sich aber inzwischen gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf das von Ladenburg dargestellte Anetholmonochlorid sich ein schön kristallisierender Körper erhalten liess, so wurden die durch Einleiten von Chlor erhaltenen Produkte vorerst zur Seite gestellt und zunächst eine grössere Menge des Anetholmonochlorids bereitet. Von den zähflüssigen, durch Einleiten von Chlor erhaltenen Produkten wird später die Rede sein und wurden auch aus ihnen positive Resultate gewonnen.

[1]) Ladenburg, Annal. Suppl. S. 90.

Darstellung des Anetholmonochlorids.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ C_3H_4Cl. \end{matrix}$$

Zur Gewinnung des Anethols wurde das Sternanisöl einer fraktionierten Destillation unterworfen und die zwischen 227—235° übergehenden Anteile aufgefangen, welche nun nach den von Ladenburg gegebenen Vorschriften mittels Phosphorpentachlorid chloriert wurden.

In einen Rundkolben, der sich am Rückflusskühler befand, wurden 150 g PCl_5 gebracht und zu diesen mittels Scheidetrichter die auf ein Mol. PCl_5 berechnete Menge Anethol, also 100 g, allmählich zugegeben. Es trat bald eine ziemliche Reaktion ein unter Erwärmung des Kolbeninhalts und Auftreten von Salzsäuredämpfen, worauf der Zufluss des Anethols unterbrochen und erst nach beendigter Reaktion wieder hergestellt wurde. War auf diese Weise sämtliches Anethol zugegeben, so wurde noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt, was von Strömen von Salzsäuredämpfen begleitet war. Die Einwirkung war zu Ende geführt, wenn beim Erkalten sich kein festes PCl_5 aus der Lösung mehr abschied. War dies der Fall, so wurde destilliert. Das bei der Reaktion gebildete Phosphortrichlorid ging zwischen 80 und 120° über, worauf die Vorlage gewechselt wurde. Das Thermometer stieg nun rasch bis 250°, bei welcher Temperatur die ersten Tropfen des Chlorids gewonnen wurden. Die Hauptmenge destillierte zwischen 255—60° über. Ueber 260° erhielt man nur wenige Tropfen und verharzte dann der Kolbeninhalt zu einer zähen, schwarzen pechartigen Masse. Eine Probe des zwischen 255—60° übergehenden Chlorids wurde einige Tage über Schwefelsäure getrocknet und dann darin eine Chlorbestimmung vorgenommen.

0,3974 g Subst. gaben 0,3110 g AgCl = 19,36 % Cl.

Die Formel $C_{10}H_{11}OCl$ verlangt 19,45 % Cl.

Der obenerwähnte schwarze Destillationsrückstand, welcher die Ausbeute in sehr erheblicher Weise beeinträchtigte, erfuhr eine ziemliche Verminderung, wenn nach vorhergehendem Abdestillieren des Phosphortrichlorids bei gewöhnlichem Druck die Destillation des Anetholchlorids im Vacuum vorgenommen wurde. Bei einem Druck von ca. 10 mm ging das reine Produkt zwischen 130—135° über. Eine in dieser Fraktion vorgenommene Probe ergab aus

0,3584 g Subst. 0,2797 g AgCl = 19,30% Cl statt 19,45% Cl.

Von 135—140° ging nur wenig über, dagegen liess sich zwischen 140—150° eine kleinere Menge eines schwerer flüssigen und dunkler gefärbten Oels gewinnen.

Eine Chlorbestimmung ergab hierin aus:

0,2241 g Subst. 0,2629 g AgCl = 29,45% Cl.

Ein Dichloradditionsprodukt des Anethols verlangt 32,42% Cl. Diese Fraktion bestand somit aus einem Gemenge von Anetholmonochlorid und -dichlorid.

Ladenburg stellte für das von ihm hergestellte Anetholmonochlorid die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ C_3H_4Cl \end{matrix}$ auf, sagt also nur, dass das Chloratom ein H-atom der Allylgruppe substituiert hat und lässt dagegen noch die Frage offen, an welches Kohlenstoffatom der Seitenkette dieses Chlor getreten ist.

Nähere Aufschlüsse hierüber gab das Verhalten des zwischen 140—150° übergehenden, höher gechlorten Anethols. Dieses Produkt spaltete schon beim Stehen an der Luft, hauptsächlich aber im Sonnenlicht, reichlich Salzsäuredämpfe ab und ging bei einer unter gewöhnlichem Druck erfolgten Destillation unter heftiger Salzsäure-Entwicklung in das bei 258° siedende Anetholmonochlorid über, wobei ein Teil wieder zu der oben erwähnten pechartigen Masse verharzte.

Dadurch ist die Annahme gerechtfertigt, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anethol

zuerst das Dichloradditionsprodukt des Anethols gebildet hat, welches aber grosse Unbeständigkeit zeigt und teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig dagegen beim Destillieren unter Salzsäureabspaltung in das Anetholmonochlorid übergeht, während die doppelte Bindung wieder hergestellt wird.

Hiebei konnte aber noch nicht entschieden werden, welche von den zwei durch Salzsäureabspaltung aus dem Dichloradditionsprodukt des Anethol $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$ möglichen Formeln dem Anetholmonochlorid in Wirklichkeit zukommt. Dass dasselbe die Formel hat $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl : CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ wurde durch spätere Untersuchungen festgestellt.

Das Anetholmonochlorid ist eine hellgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 258°. Dieselbe besitzt noch den angenehmen Geruch des Anisöls, wenn auch nicht in so intensivem Masse, wie das Anethol. Bei längerem Stehen am Licht färbt sich das Anetholchlorid allmählich dunkler und wird daher am besten an lichtgeschützten Orten aufbewahrt.

Eine in dem schwarzen Destillationsrückstand vorgenommene Cl-bestimmung ergab aus

0,2645 g Subst. 0,1259 g AgCl = 11,77 % Cl.

Wahrscheinlich bestand der Körper aus polymeren Produkten, welche sich gegen das Ende der Destillation hin unter weitergehender Salzsäureabspaltung bildeten.

Durch Einwirkung von einem Mol. Brom auf das Anetholmonochlorid konnte ich vorerst noch zu keinem kristallisierten Produkte gelangen, während ein Vorversuch gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von zwei Mol. Brom auf das Anetholmonochlorid sich ein kristallisierter Körper erhalten liess, zu dessen Darstellung nun eine grössere Menge des Chlorids bromiert wurde.

Darstellung des Monobromanetholmonochlordibromids.

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CHBr \cdot CH_3. \end{matrix}$$

Lässt man zu Anetholchlorid etwas Brom fliessen, so wird dasselbe mit der grössten Energie aufgenommen. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mässigen, wurde die abgewogene Menge Anetholchlorid (30 g) in absolutem Aether gelöst und dann die auf 2 Mol. berechnete Menge Brom (18 ccm) in der Weise zugegeben, dass der Zusatz des ersten Moleküls wegen der noch ziemlich lebhaften Reaktion nur ganz allmählich erfolgte, während das zweite Mol. Brom schneller zugesetzt werden konnte. Einem zu starken Erhitzen des Becherglasinhaltes wurde durch Kühlen mit kaltem Wasser vorgebeugt. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde die Masse einige Zeit sich selbst überlassen, bis der Aether verdunstet war und die ersten dunkeln Kristalle aus der durch freies Brom rotbraungefärbten Masse abschieden. Alsdann wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, um die Reaktion zu Ende zu führen. War nach einiger Zeit der Inhalt unter reichlicher Abscheidung von Bromwasserstoff fest geworden, so wurde die Temperatur des Wasserbades unter beständigem Umschaffen des noch dunkelgefärbten Produktes allmählich bis zur Siedetemperatur des Wassers gesteigert und so lange mit dem Erhitzen fortgefahren, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich und die Masse ein helles, nur noch schwach gelbgefärbtes Aussehen zeigte.

Zur Reinigung wurde der Körper mit kaltem Alkohol angerieben und dann scharf abgesaugt. Schon nach einmaligem Anreiben liess sich so ein beinahe rein weisses Produkt erzielen, während der Alkohol eine gelbe Färbung annahm. Nach mehrmaligem Waschen des Körpers mit kaltem Alkohol wurde derselbe in heissem schwerflüchtigen Petroläther gelöst, woraus er sich beim Erkalten

in schönen Kristallen abschied, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 98° zeigten.

Der Körper war löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol.

Eine Cl-Br-Bestimmung wurde in dem Körper in folgender Weise vorgenommen:

Die abfiltrierte und gut getrocknete Menge AgBr + AgCl wurde mittels der Federfahne möglichst vollständig vom Filter in ein tariertes Porzellanschiffchen gebracht und gewogen. Durch gelindes Erhitzen des Schiffchens im Chlorstrom bis zur Gewichtskonstanz wurde sämtliches AgBr in AgCl übergeführt. Aus der nach dem Ueberleiten des Chlors erfolgten Gewichtsabnahme wurde die Menge AgBr und mithin die des AgCl berechnet. Die dem Filter noch anhaftende, nur wenige mgr betragende Menge AgBr + AgCl wurde mit dem Filter im Porzellantiegel geglüht, das durch die Filterkohle zu metallischem Silber reduzierte Halogensilber in Salpetersäure gelöst und auf bekanntem Wege als Chlorsilber bestimmt, welches nun in AgBr und AgCl umgerechnet wurde. Es verhält sich nämlich dieser geringe Gesamtchlorsilbergehalt zu dem gesuchten AgBr-gehalt des Filters wie die durch Erhitzen des Gemenges von AgBr + AgCl im Chlorstrom erhaltene Gesamtmenge AgCl zu der daraus berechneten Menge AgBr. In ganz derselben Weise berechnet sich der AgCl-gehalt des Filters. Eine Halogenbestimmung ergab nun aus

0,3011 g Subst. 0,4980 g AgBr + AgCl

beim Ueberleiten von Chlor 0,0935 g Gewichtsabnahme.

AgCl-gehalt des Filters 0,0047 g.

Daraus berechnen sich 0,3995 g AgBr = 56,46 % Br

und 0,1057 g AgCl = 8,68 % Cl.

Eine zweite ClBr-bestimmung lieferte für

0,3193 g Subst. 0,5308 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0996 g Gewichtsabnahme.

AgCl-gehalt des Filters 0,0039 g.

Daraus berechnen sich 0,4246 g AgBr = 56,62% Br
und 0,1109 g AgCl = 8,58% Cl.

Die Formel $C_{10}H_{10}Br_3ClO$ verlangt . { 56,93% Br / 8,42% Cl.

Die Bromierung des Anetholmonochlorids ging demnach in der Weise vor sich, dass zwei Br-Atome zuerst die doppelte Bindung der Seitenkette lösten, ein drittes Bromatom dagegen substituierend, und zwar, wie später gezeigt wird, im Kern substituierend wirkte unter Bildung eines Körpers von der Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Dass die Reaktion thatsächlich in diesem Sinne verlief, ging schon daraus hervor, dass beim Einträufeln der 2 Mol. Brom in die ätherische Lösung des Anetholmonochlorids das erste Molekül fast vollständig unter Entfärbung und nur spärlicher Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen wurde, während durch das zweite Molekül die Masse eine rotbraune Färbung annahm und sich reichlich Bromwasserstoff abspaltete.

Oxydation des Monobromanetholmonochlordibromids mit Chromsäure.

Da sämtliche Anetholbromide, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, bei der Oxydation mittels Chromsäure und Eisessig Ketone bildeten, deren Formeln sich nur im Bromgehalt unterschieden, so liess sich mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dass bei dem Monobromanetholmonochlordibromid die Einwirkung in analoger Weise unter Bildung eines ebenso konstituierten Ketons verlaufen würde.

Zur Darstellung dieses Ketons wurden 10 g Monobromanetholmonochlordibromid in Eisessig gelösst und zu der Lösung die auf 2 Mol. (= 3 At. Sauerstoff) berechnete Menge Chromsäure (5 g) allmählich zugegeben.

Die Chromsäure wirkte schon in der Kälte lebhaft ein unter deutlichem Entweichen von Bromdämpfen. Nachdem alle Chromsäure zugesetzt und zur Vollendung der Reaktion noch einige Zeit erwärmt worden war, wurde die grüngefärbte Flüssigkeit in die 3—4fache Menge Wasser gegossen, wobei sich das Oxydationsprodukt als rotbraune, zähflüssige Masse abschied. Hatte sich nach einigem Stehen sämtliches Oxyd am Boden des Gefässes gesammelt, so wurde die grüne Chromoxydlösung abgegossen. Das Oxydationsprodukt wurde nun zuerst mit verdünnter Sodalösung und dann mehreremal mit Wasser ausgekocht, wodurch es eine etwas hellere Farbe annahm. Um den Körper vom Wasser zu befreien, wurde er — nach möglichster Entfernung des Wassers auf mechanischem Wege — in Aether gelöst, das Wasser im Scheidetrichter abgelassen und der Aether nun grösstenteils abdestilliert. Nach dem völligen Verdunsten des Aethers wurde wieder jenes halbflüssige, dunkelgefärbte Produkt erhalten. Wurde dasselbe in heissem Alkohol gelöst, so schied sich beim Erkalten allmählich eine grössere Menge des Oels wieder ab, während sich aus dem überstehenden Alkohol feine gelbe Nädelchen absetzten. Die Ausbeute an diesen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 93° zeigten, war aber eine äusserst geringe.

Um zu sehen, ob die schlechte Ausbeute an kristallisiertem Produkt nicht etwa dem Umstand zuzuschreiben war, dass zu wenig Chromsäure angewandt wurde, unterzog ich das Oel einer nochmaligen Oxydation, und zwar verwendete ich hiezu weitere 5 g Chromsäure.

Beim Versetzen des in Eisessig gelösten dunkelbraunen Oels mit Chromsäure trat eine ziemlich lebhafte Reaktion ein, wobei das Auftreten von Bromdämpfen deutlich beobachtet werden konnte, ein Beweis, dass das Oel in der That einer weiteren Oxydation fähig war. Beim Versetzen der dunkelgrünen Lösung mit Wasser

fiel ein hellgelber, beinahe fester Körper aus, der zunächst durch Auskochen mit Wasser und Sodalösung gereinigt wurde. Der Körper wurde nun in heissem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten eine geringe Menge eines hellen Oels abschied. Sobald sich in dem Alkohol die Bildung kleiner Nadeln zeigte, wurde von dem Oel abgegossen. Aus dem Alkohol setzten sich allmählich viel von diesen gelben Nadeln ab. Dieselben erhielten durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol ein rein weisses Aussehen und zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 93°.

Eine in diesem Körper vorgenommene Cl-Br-bestimmung ergab für 0,2957 g Subst. 0,4278 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0725 g Gewichtsabnahme
AgCl-gehalt des Filters 0,004 g.
Daraus berechnen sich 0,3097 g AgBr = 44,54 % Br
und 0,1228 g AgCl = 10,27 % Cl.

Eine zweite Halogenbestimmung ergab für
0,2878 g Subst. 0,4156 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0711 g Gewichtsabnahme
AgCl-gehalt des Filters 0,0015 g.
Daraus berechnen sich 0,3017 g AgBr = 44,61 % Br
und 0,1157 g AgCl = 9,94 % Cl.

Ein Keton von der Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$

verlangt { 44,88 % Br
9,96 % Cl.

Die Bildung eines solchen Ketons war demnach erwiesen.

Trotzdem das bei der ersten Oxydation sich ausscheidende rotbraune Oel noch einmal mit 2 Mol. Chromsäure oxydiert worden war, schied sich doch beim Umkristallisieren aus Alkohol auch hier noch ein Oel von hellerer Farbe ab. Die angewandte Menge Chromsäure genügte somit noch nicht, um das gesamte Monobromanetholmonochlordibromid in das Keton überzuführen.

Um das Auftreten dieses noch nicht genügend oxydierten Oels zu vermeiden, wurden weitere 10 g Mono-

bromanetholmonochlordibromid gleich mit 6 Mol. Chromsäure (15 g) oxydiert. Doch erhielt man auch hier neben diesen nadelförmigen Kristallen noch etwas von dem hellen Oel. Dasselbe konnte erst vollständig vermieden werden, wenn auf 10 g Monobromanetholmonochlordibromid 20 g Chromsäure (= 8 Mol.) verwendet wurden.

Dieses Verhältnis lieferte eine völlig befriedigende Ausbeute an jenen bei 93° schmelzenden Nadeln.

Einwirkung von Ammoniak auf das Keton.

5 g des Ketons wurden mit überschüssigem, alkoholischen Ammoniak ungefähr 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Der Inhalt zeigte nach dem Erhitzen eine braune Färbung und war von einer ziemlichen Menge würfelförmiger Kristalle durchsetzt, von welchen zunächst abfiltriert wurde. Bei einer qualitativen Untersuchung erwiesen sie sich als ein Gemenge von Chlor- und Bromammonium. Das Filtrat wurde durch Destillation vom Alkohol und überschüssigen Ammoniak befreit und zur Entfernung der Halogenammoniumsalze mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei ein dunkler Körper zurückblieb. Derselbe löste sich leicht in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, fast gar nicht in Petroläther.

Ein Versuch, das Ammoniakprodukt in reinem Zustande durch Lösen des dunkeln Körpers in Benzol und Ausfällen mit Petroläther zu erhalten, verlief in nicht befriedigender Weise, da der Körper sich wieder in seiner früheren Gestalt abschied. Zugleich ging eine äusserst geringe Menge des Produkts in das Lösungsmittel über und setzte sich aus demselben beim Verdunsten als gelbes Pulver ab.

Auch durch längeres Kochen des dunkeln, fein zerriebenen Produktes mit Petroläther am Rückflusskühler konnte demselben nur wenig von diesem gelben Pulver entzogen werden.

Besserer Erfolg wurde erzielt, wenn man den Körper in Alkohol löste und die Lösung mit viel Petroläther längere Zeit am Rückflusskühler kochte. Hatte der Petroläther allmählich eine tiefgelbe Farbe angenommen, so wurde er von der schwereren alkoholischen Lösung abgegossen und durch Destillation auf ein geringeres Volum gebracht, wobei sich beim Erkalten eine grössere Menge jenes gelben Pulvers abschied. Durch mehrmaliges Auskochen der alkoholischen Lösung mit Petroläther konnte so eine zur Untersuchung des Körpers erforderliche Menge gewonnen werden.

Dass das gelbe Pulver, welches den Schmelzpunkt 79° besass, in der That Stickstoff enthielt, wurde durch die Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen.

Eine Halogenbestimmung ergab für

0,2314 g Subst. 0,1705 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0396 g Gewichtsabnahme. Wie sich aus dieser Abnahme berechnete, enthielt der Körper nur noch Brom und kein Chlor mehr.

AgBr-gehalt des Filters 0,0028 g.

Somit Gesamtbromsilbergehalt

0,1733 g = 0,0726 g Br = 31,40% Br.

Eine Stickstoffbestimmung, welche mittels des Schiff-schen Apparates ausgeführt wurde, ergab aus

0,3529 g Subst. 16,4 ccm N bei 730 mm und — 4° C

= 0,0201 g N = 5,67% N.

Hienach würde sich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Keton so gestaltet haben, dass sowohl das Cl- als das Br-atom der Seitenkette eliminiert wurden und an deren Stelle die zweiwertige >NH-gruppe trat.

Das entstandene Ammoniakprodukt besitzt somit die

Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ NH \end{matrix} = C_{10}H_{10}BrO_2N$

Dasselbe verlangt 31,25% Br und 5,47% N.

Einwirkung von Anilin auf das Keton.

5 g des Ketons wurden mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade erwärmt. Das Keton löste sich in dem Anilin, irgend welche Reaktion war aber hiebei nicht zu bemerken. Um dieselbe einzuleiten, wurde im Oelbade bis zum Siedepunkt des Anilins erhitzt, bei welcher Temperatur der Eintritt einer ziemlich lebhaften Reaktion erfolgte, welche sich im Weitersieden des Anilins äusserte, trotzdem der Kolben sofort beim Beginn der Reaktion aus dem Oelbade entfernt wurde.

Der Inhalt hatte inzwischen eine tief dunkle Färbung angenommen und war nach dem Erkalten vollständig durchsetzt von kleinen Kriställchen. Da ein Absaugen wegen der zähflüssigen Beschaffenheit des Kolbeninhalts nicht gut möglich war, die Kristalle sich aber als in Wasser löslich erwiesen, so wurde die Masse mehrmals mit Wasser ausgekocht. Beim Eindampfen des wässerigen Auszugs schieden sich farblose Nadeln ab, welche durch Behandeln mit Natronlauge Anilin zurückbildeten, während die von dem Oel abgegossene Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber einen dicken Niederschlag ergab. Die Kristalle bestanden demnach aus Halogensalzen des Anilins.

Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde die dunkle, zähe Masse des öfteren mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei ein dunkler, fester Körper zurückblieb. Derselbe wurde mit Salzsäure innig zerrieben, auf das Saugfilter gebracht und noch mehreremal mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Zerreiben stellte er ein schokoladebraunes Pulver vor, welches leicht löslich war in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Alkalien und Säuren. Wurde der Körper in Benzol zu lösen versucht, so blieb stets ein ungelöstes Harz zurück. Von demselben wurde zunächst abgegossen und dann die

Lösung mit Petroläther versetzt, wobei sich ein dunkler Niederschlag abschied, welcher abfiltriert wurde. Aus der Lösung setzten sich beim Verdunsten kleine gelbe, warzenförmige Kristalle ab.

Dieselben Kristalle erhielt man, wenn der gleiche Weg wie bei der Darstellung des Ammoniakproduktes eingeschlagen wurde.

Das braune Pulver wurde in wenig Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung am Rückflusskühler mit viel Petroläther ausgekocht, wobei der Petroläther das Anilinprodukt mit gelber Farbe aufnahm. War von der schwereren Alkohollösung abgegossen und das Volum des zum Auskochen verwendeten Petroläthers durch Destillation ziemlich eingeengt worden, so schieden sich beim Erkalten gleichfalls jene gelben warzenförmigen Kristalle ab, und zwar wurden sie hier in etwas reinerem Zustande erhalten als beim Lösen des dunkeln Pulvers in Benzol und Ausfällen mit Petroläther. Die Ausbeute blieb dagegen hinter der auf dem zuerst angegebenen Wege erzielten um ein kleines zurück, da das Anilidoprodukt, wenn einmal die Hauptmenge von Kristallen entzogen worden war, sich nur noch schwer aus der alkoholischen Lösung durch Auskochen mit Petroläther gewinnen liess.

Zur Reinigung wurde das Anilinprodukt mehrfach aus Petroläther, dem etwas Benzol zugesetzt worden war, umkristallisiert, wodurch die gelben Kristalle den konstanten Schmelzpunkt 138° erhielten.

Eine Halogenbestimmung ergab aus

0,2116 g Subst. 0,1224 g AgBr + AgCl.

Aus der durch Erhitzen im Cl-strom erhaltenen Gewichtsabnahme von 0,0279 g berechnet sich nur AgBr

Filtergehalt: 0,0018 g AgBr.

Somit Gesamtmenge AgBr = 0,1242 g = 24,37 % Br.

Eine N-bestimmung lieferte für

0,4328 g Subst. 17,1 ccm N bei 736,5 mm und 16° C.

entsprechend 0,01966 g N = 4,56 % N.

Diese Zahlen sprechen für eine Formel

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ C \cdot CO \cdot CH_3 \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix} = C_{16}H_{14}O_2BrN$$

welche 24,10 % Br und 4,22 % N erfordert.

Die Einwirkung des Anilins verlief hienach in der Weise, dass das Cl- und Br-atom der Seitenkette durch den zweiwertigen Anilinrest $> NC_6H_5$ ersetzt wurden.

Durch Einwirkung von Anilin auf ein Keton $C_{10}H_9Br_3O_2$ war es Breuninger gelungen, ebenfalls gelbe warzenförmige Kristalle zu erhalten, während ich gleich aussehende Kristalle, deren Schmelzpunkt von 138° mit den von Breuninger gewonnenen Kristallen übereinstimmte, durch Einwirken von Anilin auf ein Keton $C_{10}H_9Br_2ClO_2$ erhielt. Beide Ketone unterschieden sich nur darin, dass das erstere drei Bromatome, das letztere ein Chlor- und zwei Bromatome enthielt. Dass die aus den zwei verschiedenen Ketonen durch Erhitzen mit Anilin gewonnenen Produkte völlig identisch waren, ging neben ihrem schon erwähnten gleichen Aeussern und übereinstimmenden Schmelzpunkt noch besonders aus den bei der Analyse gefundenen Resultaten hervor, welche für die aus den zwei Ketonen hergestellten Anilidokörpern einerlei Werte ergaben.

Die Identität der von Breuninger und mir erhaltenen warzenförmigen Kristalle war somit unzweifelhaft festgestellt.

Breuninger war zu dem von ihm verwendeten Keton $C_{10}H_9Br_3O_2$ durch Bromieren des durch Oxydation aus dem Monobromanetholdibromid erhaltenen Ketons gelangt, dessen Konstitutionsformel als

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

festgestellt war.

Aus der Leichtigkeit, mit welcher die Bromierung, die schon bei Wasserbadtemperatur zu Ende geführt

werden konnte, vor sich ging, zog Breuninger mit Recht den Schluss, dass das neu eintretende Bromatom an dasselbe Kohlenstoffatom der Seitenkette trat, an welchem sich das dort schon vorhandene Bromatom befand.

Den Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht erbrachte Breuninger durch die Oxydation des Ketons mittels Kaliumpermanganat.

Die bei dieser Oxydation erhaltenen Endprodukte, welche ausschliesslich aus Monobromanissäure

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

und Essigsäure bestanden, lassen nämlich für das Keton keine andere Formel zu als die von Breuninger aufgestellte $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. Das Auftreten der Monobromanissäure bewies, dass beim Bromieren des Ketons $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ das neueintretende Bromatom nicht im Kern, sondern in der Seitenkette substituierend gewirkt hatte, während aus der gefundenen Essigsäure mit Sicherheit hervorging, dass die endständige Methylgruppe der Seitenkette bei der Bromierung intakt geblieben war. Dem Keton konnte somit nur die Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ zukommen.

Hatte ich nun durch Einwirkung von Anilin auf ein Keton $C_{10}H_9Br_2ClO_2$ ganz dieselben Kristalle erhalten wie Breuninger durch Einwirkung von Anilin auf ein Keton $C_{10}H_9Br_3O_2$, und war die Konstitutionsformel dieses letzteren Ketons zweifellos als $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ festgestellt worden, so konnte mit Leichtigkeit ein Rückschluss auf die Konstitution des von mir verwendeten Ketons gezogen werden. Es musste sich hier ebenfalls ein Bromatom im Kern befinden, während das zweite Bromatom mit dem Chloratom an das dem Kern zu-

nächst stehende Kohlenstoffatom der Seitenkette gebunden war.

Das chlorhaltige Keton musste demnach die Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ besitzen.

Es ist augenscheinlich, dass die beiden Ketone $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ u. $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$, wenn in ihnen die zwei Halogene der Seitenkette durch die $> NC_6H_5$-gruppe ersetzt wurden, ein und denselben Körper $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ C \cdot CO \cdot CH_3 \\ \| \\ NC_6H_5. \end{matrix}$ liefern mussten.

Aus der nunmehr festgestellten Formel

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

des von mir dargestellten Ketons konnte nun zurückgeschlossen werden auf das Monobromanetholmonochlordibromid und das Anetholmonochlorid, welchen mit Notwendigkeit die Formeln $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix}$ und $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl = CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ zukommen mussten.

Darstellung des Anetholmonochlordibromids.

Zu der ätherischen Lösung von 10 g Anetholmonochlorid wurde die auf 1 Mol. berechnete Menge Brom (3 ccm) allmählich zugesetzt. Das Brom wurde energisch und unter Entfärbung aufgenommen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers erhielt man so eine sirupförmige Masse von gelbbrauner Farbe. Dieselbe zeigte auch nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Kristallisation.

Eine in dem zähflüssigen Produkt vorgenommene Halogenbestimmung ergab aus

0,3072 g Subst. 0,4425 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0713 g Gewichtsabnahme

AgCl-gehalt des Filters 0,0042 g

Daraus berechnen sich 0,2999 g AgBr = 41,48 % Br

und 0,1474 g AgCl = 11,75 % Cl,

während ein Anetholmonochlordibromid $C_{10}H_{11}Br_2OCl$ verlangt 46,71 % Br und 10,36 % Cl.

Die Cl-Br-bestimmung stimmte also nicht auf ein Anetholmonochlordibromid.

Nach monatelangem Stehen lösten sich endlich in der Masse kleine Kristalle ab, deren Menge aber für eine Untersuchung zu gering war.

Inzwischen hatte ein Versuch ergeben, dass das Anetholmonochlorid bei genügender Abkühlung, möglichstem Fernhalten von Wasser und sehr allmählichem Zusatz des einen Molekül Brom ein Produkt lieferte, das nach einigen Tagen fast vollständig kristallinisch erstarrte.

Es wurden deshalb weitere 10 g Anetholmonochlorid in absolutem, wasser- und alkoholfreien Aether gelöst und die Lösung durch eine Kälsemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt. Hierauf wurden 3 ccm gut getrocknetes Brom äusserst langsam zugegeben. Nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuumexsiccator hinterblieb eine hellbraune Masse, die nach einigen Tagen beim Stehen über Schwefelsäure fast vollständig kristallisierte.

Die braungefärbten Kristalle wurden nun mit wenig kaltem Petroläther, der das dunkle Produkt aufnahm, innig zerrieben und abgesaugt. Man erhielt so ein weisses Kristallpulver, das sich schon in der Kälte in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Methylal löste. In Petroläther war es bei gelindem Erwärmen löslich, wurde aber aus demselben erst wieder als feste Masse gewonnen, wenn der Petroläther völlig verdunstet war. In kaltem Alkohol war der Körper fast

unlöslich; wurde er in heissem Alkohol gelöst, so schieden sich beim Erkalten keine Kristalle, sondern ein helles Oel ab. Der Alkohol hatte inzwischen stark saure Reaktion angenommen und gab mit salpetersaurem Silber einen dicken, käsigen Niederschlag. Es wirkte der Alkohol somit verändernd auf das Anetholmonochlordibromid ein.

Da der Körper in allen Lösungsmitteln überaus leicht löslich war, so konnte kein günstiges Kristallisationsmittel gefunden werden. Am besten gelangte man zum Ziele, denselben rein zu bekommen, wenn man nach dem Anreiben mit Petroläther den Körper in wasserfreiem, rektifizierten Schwefelkohlenstoff löste. War derselbe beinahe verdunstet, so schieden sich sternförmig gruppierte Nadeln ab, von welchen abgesaugt wurde. Diese Nadeln wurden mit wenig kaltem Petroläther gewaschen und nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, worauf sie den Schmelzpunkt 46° zeigten.

Eine Cl-Br-bestimmung ergab aus

0,2540 g Subst. 0,3805 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0648 g Gewichtsabnahme.

AgCl-gehalt des Filters 0,0025 g.

Daraus berechnen sich 0,2757 g AgBr = 46,21 % Br

und 0,1077 g AgCl = 10,49 % Cl.

Das Anetholmonochlordibromid $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix}$

verlangt { 46,71 % Br
10,36 % Cl.

Zu bemerken ist noch, dass es nicht rätlich ist, mehr als 10 g des Anetholmonochlorids auf einmal zu bromieren, da eine grössere Menge des Bromprodukts bedeutend längere Zeit bis zur vollständigen Kristallisation erfordert.

Oxydation des Anetholmonochlordibromids mit Chromsäure.

Zur Oxydation wurde kein reines Anetholmonochlordibromid verwendet, da die Herstellung eines ganz reinen Produktes eine ziemlich zeitraubende war und eine befriedigende Ausbeute nicht erzielt werden konnte. Ich benützte zur Oxydation das weisse Kristallpulver, welches sich durch Anreiben des dunkelgefärbten, rohen Anetholmonochlordibromids mit wenig Petroläther gewinnen liess.

Da 2 Mol. Chromsäure bei dem Monobromanetholmonochlordibromid die Oxydation noch nicht zu Ende führen konnten, so wurden hier gleich 4 Mol. in Anwendung gebracht. Das Auftreten von Bromdämpfen bei der Oxydation konnte deutlich beobachtet werden. Beim Ausfällen mit Wasser erhielt man ein rotbraunes, dickflüssiges Oel, das auch nach langem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Kristallisation zeigte.

Eine zweite Probe wurde nun mit 6 Mol. Chromsäure oxydiert und lieferte beim Versetzen mit Wasser ebenfalls ein Oel, das aber im Vergleich zu dem zuerst erhaltenen leichter beweglich war und eine etwas hellere Farbe besass. Bei mehrwöchentlichem Stehen schied sich aus dem Oel eine allerdings geringe Menge von Kristallen ab.

Wie diese Versuche gezeigt hatten, hing das Auftreten dieser nadelförmigen Kristalle von der Menge der verwendeten Chromsäure ab. Um nun eine reichlichere Menge dieser Nadeln zum Abscheiden zu bringen, wurden diesmal gleich 8 Mol. Chromsäure in Anwendung gebracht.

Die Oxydation ging schon in der Kälte unter Entwicklung von Bromdämpfen vor sich. Zur Vollendung der Reaktion wurde zuletzt noch etwas erwärmt, dann die dunkelgrüne Lösung in Wasser gegossen, das ausgeschiedene hellbraune Oel in Aether gelöst und im Scheidetrichter vom Wasser befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man so ein hellgelbes leichtflüssiges

Oel, aus welchem sich nach mehrtägigem Stehen schöne Nadeln abschieden, die aber nur einen kleinen Bestandteil des erhaltenen Oeles ausmachten. Dieselben wurden durch Absaugen von dem Oel getrennt und mehreremal aus Alkohol umkristallisiert.

Lag in diesen Nadeln wirklich das Keton des Anetholmonochlordibromids vor, so musste dasselbe mit grosser Wahrscheinlichkeit ungefähr zwischen 35—42° schmelzen. Denn wie die Oxydation einer Reihe von bromierten Anetholen ergeben hat, zeigen diejenigen Ketone, welche kristallisiert erhalten werden konnten (im Gegensatz zu den amorphen Ketonen der höher bromierten Anethole). einen nur wenig niedrigeren Schmelzpunkt als die ursprünglichen zur Oxydation verwendeten Bromide selbst.

So schmilzt z. B. das

Anetholdibromid bei 67° das entsprechende Keton . . . . . bei 65—67°

Monobromanetholdibromid bei 108° das entsprechende Keton . . . . . „ 99°

Monobromanetholmonochlordibromid bei 98° das entsprechende Keton . . . . „ 93°

Der Schmelzpunkt der feinen Nadeln lag dagegen bei 93°, stimmte also mit dem Schmelzpunkt des Ketons aus Monobromanetholmonochlordibromid vollständig überein. Es war somit zweifellos, dass man es in diesen Nadeln mit dem höher bromierten Ketone zu thun hatte.

Das Auftreten dieses Ketons war mit Sicherheit zu erwarten, da die Bildung des dreifach bromierten Anetholchlorids auch bei sehr vorsichtigem Bromieren mit genau 1 Mol. Brom sich nicht vermeiden liess und ein reines Anetholmonochlordibromid, wie schon bemerkt, zur Oxydation nicht verwendet wurde.

Das erhaltene leichtbewegliche Oel wurde nun so lange stehen gelassen, bis keine Ausscheidung von Nadeln mehr erfolgte, worauf in demselben eine Halogenbestimmung vorgenommen wurde. Dieselbe ergab für

0,2524 g Subst. 0,3315 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0525 g Gewichtsabnahme
AgCl-gehalt des Filters 0,0014 g
Daraus berechnet sich 0,2229 g AgBr = 37,54 % Br
und 0,1102 g AgCl = 10,73 % Cl.

Ein Keton $C_{10}H_{10}BrClO_2$ verlangt { 28,82 % Br / 12,80 % Cl.

Wie die Cl-Br-bestimmung zeigte, war in dem Oel noch viel höher bromiertes Keton enthalten. Um das Oel in reinem Zustand zu bekommen, wurde es einer Destillation im Vacuum unterworfen.

Da beim Erhitzen des Kolbens auf freier Flamme ein heftiges Stossen die Destillation störend beeinflusste, wurde im Graphitbade erhitzt und so bei einem Druck von 18 mm neben einem geringen Vor- und Nachlauf zwei Fraktionen erhalten, die erste zwischen 176—180°, die zweite von 180—185°.

Eine in der Fraktion 176—180° vorgenommene Cl-Br-bestimmung ergab für

0,2677 g Subst. 0,3312 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0488 g Gewichtsabnahme
AgCl-gehalt des Filters 0,0041 g.
Daraus berechnen sich 0,1999 g AgBr = 31,71 % Br
und 0,1360 g AgCl = 12,56 % Cl.

Eine in der Fraktion 180—185° vorgenommene Cl-Br-bestimmung lieferte für

0,2776 g Subst. 0,3534 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0522 g Gewichtsabnahme
AgCl-gehalt des Filters 0,0034 g.
Daraus berechnen sich 0,2229 g AgBr = 34,16 % Br
und 0,1344 g AgCl = 11,97 % Cl.

Die durch die Cl-Br-bestimmungen diesmal erzielten Werte kamen den von einem Keton $C_{10}H_{10}BrClO_2$ verlangten schon viel näher, als es bei dem nicht destillierten Produkt der Fall war.

Die Fraktion 176—180° wurde nun nochmals fraktioniert, und zwar wurde bei einem Druck von 16 mm die Hauptmenge zwischen 175—176° gewonnen. Von dieser Temperatur an stieg das Thermometer sehr rasch bis über 200°, wobei einige dunkelgefärbte Tropfen übergingen und der Kolbeninhalt verharzte.

Wurde die Fraktion 180—185° ebenfalls einer nochmaligen Destillation unterworfen, so ging auch hier der weitaus grösste Teil des Oels bei 175—176° über.

Eine in der Fraktion 175—176° vorgenommene Cl-Br-bestimmung ergab für

0,2618 g Subst. 0,3083 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0423 g Gewichtsabnahme

AgCl-gehalt des Filters 0,0019 g.

Daraus berechnen sich 0,1799 g AgBr = 29,23 % Br

und 0,1305 g AgCl = 12,33 % Cl.

Das Keton $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ verlangt $\begin{cases} 28{,}83\,\% \text{ Br} \\ 12{,}80\,\% \text{ Cl.} \end{cases}$

Die Cl-Br-bestimmung bestätigte somit die Bildung eines Ketons von dieser Formel. Das vorliegende Keton, dessen Siedepunkt bei einem Druck von 16 mm bei 175—176° lag, bestand aus einer gelben, etwas schwer beweglichen Flüssigkeit.

Einwirkung von Alkohol auf das Monobromanethol-monochlordibromid.

Wie Gärttner und Hell beobachtet hatten, erfuhr das Monobromanetholdibromid durch heissen Alkohol eine Veränderung. Günthert untersuchte diese Einwirkung des Alkohols genauer und stellte hiebei fest, dass siedender Alkohol auf das Bromid bromwasserstoffabspaltend wirkt unter Bildung eines in langen Prismen kristallisierenden Körpers von der Formel $C_{10}H_{10}Br_2O$.

Auch das Anetholdibromid unterzog Günthert einer Behandlung mit heissem Alkohol. Wie Günthert nach einer Brombestimmung vermutete, welche er in der erhaltenen dunkeln schmierigen Masse vorgenommen hatte, bestand hier die Einwirkung des Alkohols nicht wie bei dem Monobromanetholdibromid in einer Abspaltung von Bromwasserstoff, sondern vielmehr in dem Ersatz eines Bromatoms durch die OC_2H_5gruppe.

Es lag nahe, auch das Monobromanetholmonochlordibromid auf sein Verhalten gegen siedenden Alkohol zu untersuchen. Erlitt dasselbe beim Kochen mit Alkohol überhaupt eine Veränderung und worin bestand diese?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden 10 g Monobromanetholmonochlordibromid mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler erhitzt. Schon nach mehrstündigem Kochen zeigte die anfangs wasserklare Lösung des Bromids in Alkohol eine gelbe Färbung, die nach längerem Erhitzen noch dunkler wurde. Zu gleicher Zeit nahm der Alkohol saure Reaktion an, beides ein Beweis, dass Alkohol in der That verändernd auf das Monobromanetholmonochlordibromid einwirkte. Nachdem ungefähr drei Tage erhitzt worden war, wurde der Alkohol grösstenteils abdestilliert und dann der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, worauf eine dunkelbraune, dickflüssige Masse ausfiel. Dieselbe wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung einige Tage über geschmolzenem Chlorkalcium stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuumexsiccator hinterblieb eine braune, schwer bewegliche Flüssigkeit, die auch nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Wurde sie aber mit dem Glasstabe einigemal durchgeschafft, so erstarrte sie im Verlauf von kurzer Zeit beinahe vollständig zu einem hellbraunen Körper. Derselbe löste sich schon in der Kälte in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petrol-

äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Methylal und konnte aus keinem derselben kristallisiert erhalten werden.

Da dem Körper immer etwas zähflüssiges Produkt anhaftete, wurde er zur Entfernung desselben zwischen Filtrierpapier gepresst, wodurch er vollständig fest wurde und eine beinahe rein weisse Farbe annahm. Um etwaige beim Pressen hinzugekommene Papierfaser zu entfernen, wurde das Produkt in absolutem Aether gelöst und filtriert. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte es wieder zu einer weissen festen Masse, welche den Schmelzpunkt 48° besass.

Eine Cl-Br-bestimmung ergab aus
0,2450 g Subst. 0,3255 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0550 g Gewichtsabnahme.
AgCl-gehalt des Filters 0,0038 g.
Daraus berechnen sich 0,2356 g AgBr = 40,93 % Br
und 0,0945 g AgCl = 9,67 % Cl.

Ein Körper von der Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ C_3H_4ClBr \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$
verlangt { 41,39 % Br
9,18 % Cl.

Siedender Alkohol wirkte demnach auf das Monobromanetholmonochlordibromid in der Weise ein, dass ein Bromatom der Seitenkette durch die OC_2H_5-gruppe ersetzt wurde.

Um nun festzustellen, an welchem Orte der Seitenkette der Eintritt der Oxäthylgruppe erfolgt war, wurde der Körper einer Oxydation mittels Chromsäure und Eisessig unterworfen.

Beim Versetzen der dunkelgrünen Lösung mit Wasser fiel ein beinahe fester, weisser Körper aus, der zur Entfernung der Chromoxydlösung mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. In heissem Alkohol gelöst, schied er sich beim Erkalten in feinen Nadeln ab, welche ganz dasselbe Aussehen hatten wie das Keton des Monobromanetholmonochlordibromids.

Dass aber nicht dieses Keton, sondern ein anderer Körper in den erhaltenen Nadeln vorlag, ging sowohl aus dem hohen Schmelzpunkt derselben, welcher zu 214° gefunden wurde, hervor, als auch ganz besonders aus ihrer Eigenschaft, sich in kohlensauren Alkalien unter CO_2-entwicklung vollkommen zu lösen und durch Säuren wieder auszufallen.

Da das Verhalten des Körpers gegen kohlensaure Alkalien bewies, dass man es mit einer Säure zu thun hatte, und der Schmelzpunkt der Bromanissäure zu 213—214° angegeben wird, so steht absolut fest, dass die Nadeln aus nichts anderem als Bromanissäure bestanden.

Aus dem Auftreten von Bromanissäure geht nun weiter hervor, dass der Eintritt der OC_2H_5-gruppe an dem dem Kern zunächst stehenden Kohlenstoffatom erfolgte; denn der bei der Oxydation wirkende Sauerstoff wird seinen Angriff zweifellos an derjenigen Gruppe nehmen, welche die OC_2H_5-gruppe gebunden hält. Eine Bromanissäure konnte aber nur dann bei der Oxydation entstehen, wenn das Einwirkungsprodukt des Alkohols auf das Monobromanetholmonochlordibromid die Formel besass $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl \cdot CHBr \cdot CH_3 \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix}$.

Hätte die Oxäthylgruppe das an das mittelständige Kohlenstoffatom der Seitenkette gebundene Bromatom ersetzt, so hätte sich bei der Oxydation das bei 93° schmelzende Keton $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ bilden müssen.

Fassen wir nun die bei der Untersuchung über die Einwirkung von heissem Alkohol auf das Monobromanetholmonochlordibromid erzielten Ergebnisse zusammen, so können wir sagen:

Siedender Alkohol wirkt auf das Monobromanetholmonochlordibromid in der Weise ein, dass ein Bromatom

der Seitenkette durch die OC_2H_5-gruppe ersetzt wird, und zwar findet der Austausch an dem dem Kern zunächst stehenden Kohlenstoffatom statt unter Bildung eines Körpers von der Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\ CCl\cdot CHBr\cdot CH_3\\ |\\ OC_2H_5\end{matrix}$.

Reduktion des Monobromanetholmonochlordibromids mit Zinkstaub.

10 g Monobromanetholmonochlordibromid wurden in reinem, wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und einige Stunden mit überschüssigem Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine gelbe Flüssigkeit, welche mehrmals mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen wurde. Durch Ausziehen mit Aether konnte der Körper vom Wasser befreit werden und stellte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine nur schwach gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit vor, welche zur Reinigung einer Destillation im Vacuum unterworfen wurde.

Bei einem Druck von 12 mm gingen die ersten Tropfen bei 178° über. Die Hauptmenge wurde zwischen 186—188° gewonnen, während über dieser Temperatur nur noch wenig überdestillierte.

Die Fraktion 186—188° bestand aus einer wasserklaren, leicht beweglichen Flüssigkeit. Eine darin vorgenommene Cl-Br-bestimmung ergab für

0,2675 g Subst. 0,3384 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0449 g Gewichtsabnahme.

AgCl-gehalt des Filters 0,0011 g.

Daraus berechnen sich 0,1906 g AgBr = 30,32 % Br

und 0,1488 g AgCl = 13,70 % Cl.

Nimmt man nun an, dass die Einwirkung des Zinkstaubs auf das Monobromanetholmonochlordibromid in

ganz derselben Weise verlief wie bei den nur bromhaltigen Anetholen, dass demnach ebenfalls zwei Bromatome aus der Seitenkette herausgenommen wurden, so musste sich ein Körper gebildet haben von der Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl = CH \cdot CH_3, \end{matrix}$ welche 30,59 % Br und 13,57 % Cl verlangt.

Die durch die Cl-Br-bestimmung gefundenen Werte bestätigen die Bildung eines Körpers dieser Formel.

War in dem erhaltenen Reduktionsprodukt wirklich eine doppelte Bindung vorhanden, so musste man durch Addition von zwei Bromatomen wieder zu dem ursprünglichen Monobromanetholmonochlordibromid gelangen.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g des Reduktionsproduktes in Aether gelöst und die auf ein Mol. berechnete Menge Brom langsam zugegeben. Das Brom wurde energisch und unter Entfärbung aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine gelblich gefärbte Kristallmasse, die durch Anreiben mit Alkohol vollständig weiss wurde. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Produktes aus Petroläther wurden derbe Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 98° lag, dem Schmelzpunkt des Monobromanetholmonochlordibromids. Das Behandeln des Reduktionsproduktes mit Brom zeigte deutlich, dass in demselben eine ungesättigte Verbindung vorlag, welcher nur die Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl = CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ zukommen konnte.

Während so das Monobromanetholmonochlordibromid beim Erhitzen mit Zinkstaub einen Körper lieferte, in welchem eine doppelte Bindung vorhanden war, addierte das bei der Einwirkung von Zinkstaub auf das Monobromanetholdibromid erhaltene Reduktionsprodukt, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, kein Brom mehr und musste somit als Polymerisationsprodukt aufgefasst werden, welches keine doppelte Bindung mehr besass.

Diese beiden Anetholbromide, das Monobromanetholdibromid $C_{10}H_{11}Br_3O$ und das Monobromanetholmonochlordibromid $C_{10}H_{10}ClBr_3O$ unterscheiden sich nur darin, dass in dem letzteren noch ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt ist; somit muss es dieses Chloratom sein, welches das aus dem Monobromanetholmonochlordibromid durch Zinkstaub erhaltene Produkt gegen die polymerisierende Wirkung des bei der Reaktion gebildeten Bromzinks schützt.

Um nun zu erfahren, ob dieses Chloratom auch das Anetholmonochlorid gegen Polymerisationsmittel widerstandsfähig gemacht hatte, wurde in einem Vorversuche eine Probe des Chlorids mit conc. Schwefelsäure behandelt. Da sich beim Ausfällen mit Wasser ein fester Körper erhalten liess, der jedenfalls aus einem polymeren Produkt bestand, wurde eine hinreichende Menge dieses Polymerisationsproduktes hergestellt.

Polymerisation des Anetholmonochlorids.

5 g Anetholmonochlorid wurden tropfenweise mit conc. Schwefelsäure versetzt. Das Chlorid löste sich mit blutroter Farbe in der Säure auf, zugleich erwärmte sich das Gemisch unter Entwicklung der stechenden Dämpfe der schwefligen Säure. War ungefähr das gleiche Volum Schwefelsäure zu dem Chlorid gebracht, so trat eine heftige Reaktion ein. Das flüssige Gemisch begann energisch zu schäumen und es entwich eine Menge von schwefliger Säure. Nachdem die Reaktion vorüber war, wurde noch etwas Schwefelsäure zugegeben und dann nach einigem Stehen die schwerbewegliche, dunkelgefärbte Flüssigkeit mit Wasser im Ueberschuss versetzt. Es fiel so neben einem gelben, schwammigen Körper noch ein dunkles, kohliges Produkt aus, welches ganz dasselbe Aussehen hatte wie der bei der Destillation des Anetholmonochlorids

erhaltene Rückstand. Dieses schwarze Produkt konnte von dem gelben Körper nur auf mechanischem Wege getrennt werden und hatte sich jedenfalls durch weitergehende Polymerisation des Anetholchlorids gebildet.

Das Auftreten des schwarzen Körpers konnte vermieden werden, wenn während der Zugabe der Schwefelsäure, die äusserst langsam erfolgen muss, jedes Erhitzen des Gemisches durch Kühlen verhindert und auf ein Vol. des Chlorids nicht mehr als ein Vol. Schwefelsäure verwendet wurde.

Beim Ausfällen mit Wasser erhielt man so ausschliesslich den hellen Körper, welcher zunächst mehrmals mit Wasser ausgekocht und dann abfiltriert wurde. Derselbe wurde nun so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis im Filtrat sich keine Spur von Schwefelsäure mehr nachweisen liess. Nach dem Trocknen und Zerreiben zeigte der Körper eine hellbraune Farbe.

Das Produkt war unlöslich in Aether und Petroläther, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, aus welchem es sich beim Verdunsten als hellbrauner Firnis wieder abschied.

Eine in dem Pulver vorgenommene Chlorbestimmung ergab für

0,2644 g Subst. 0,1870 g AgCl = 17,49 % Cl.

Ein Körper $(C_{10}H_{11}ClO)_n$ verlangt 19,30 % Cl.

Der Ausfall an Chlor rührt daher, dass sich das Polymerisationsprodukt nur äusserst schwer durch Salpetersäure vollkommen zerstören lässt. Eine völlige Zersetzung des Körpers wurde durch Glühen desselben mit halogenfreiem Kalk erzielt. Eine in dieser Weise vorgenommene Chlorbestimmung lieferte für

0,2739 g Subst. 0,2091 g AgCl = 19,02 % Cl.

Dieser Chlorgehalt entspricht der Formel $(C_{10}H_{11}ClO)_n$, welche 19,30 % Cl verlangt. Conc. Schwefelsäure wirkt demnach polymerisierend auf das Anetholmonochlorid ein.

Darstellung des Anetholtrichlorids.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3. \end{matrix}$$

Da bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anethol, wie früher gezeigt wurde, sich zuerst das Dichloradditionsprodukt gebildet hatte, welches dann bei der Destillation unter Salzsäureabspaltung und Wiederherstellung der doppelten Bindung in ein Anetholmonochlorid von der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl = CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ überging, so war mit Sicherheit zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieses Anetholmonochlorid auch wieder die doppelte Bindung durch 2 Chloratome aufgeschlossen und so ein Anetholtrichlorid von der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$ gebildet werden würde. Fraglich war nur, blieb dieses Dichloradditionsprodukt — wenn es in flüssigem Zustande erhalten wurde — bei der Destillation unzersetzt oder spaltete es beim Destillieren ebenfalls Salzsäure ab und ging in ein ungesättigtes Anetholdichlorid über von der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl = CCl \cdot CH_3. \end{matrix}$

Wie hier gleich bemerkt werden soll, liess sich das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anetholmonochlorid erhaltene Trichlorid unzersetzt destillieren.

Zur Darstellung dieses Anetholtrichlorids wurde folgendermassen verfahren:

Zu 25 g PCl_5, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befanden, wurden 20 g Anetholmonochlorid gegeben. Irgend welche Einwirkung konnte hiebei nicht bemerkt werden. Wurde dagegen gelinde erwärmt, so fand eine lebhafte Reaktion statt, bei deren Eintritt die Flamme entfernt wurde. Nachdem die Reaktion vorüber war, wurde noch einige Zeit erhitzt,

bis kein festes Phosphorpentachlorid mehr im Kolben sichtbar war. Während des ganzen Verlaufs der Einwirkung des Phosphorpentachlorids traten Salzsäuredämpfe nur in sehr untergeordneter Weise auf, woraus man schliessen konnte, dass sich ein Additions- und kein Substitutionsprodukt gebildet hatte. Der Kolbeninhalt, welcher eine rotbraune Färbung besass, wurde zunächst durch Destillation von dem gebildeten Phosphortrichlorid befreit. Nachdem mehrere Versuche, das dickflüssige Reaktionsprodukt in Kristallform zu erhalten, zu keinem Ziele geführt hatten, wurde der Körper einer Destillation im Vacuum unterworfen.

Bei einem Druck von 15 mm wurde die Hauptfraktion zwischen 169—171° gewonnen. Dieses Destillat bestand aus einem wasserklaren, dickflüssigen, stark lichtbrechenden Körper.

Eine darin vorgenommene Cl-bestimmung ergab aus 0,2655 g Subst. 0,4480 g AgCl = 41,73 % Cl.

Ein Anetholtrichlorid $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$ verlangt 42,01 % Cl.

Dass in der That in dem gebildeten Anetholtrichlorid keine doppelte Bindung mehr vorhanden war, wurde zum Ueberfluss noch durch Behandeln des Chlorids mit Brom erwiesen. Das Brom wirkte unter reichlicher Abspaltung von Bromwasserstoff auf das Anetholtrichlorid ein, während eine Absorption des Broms unter Entfärbung, wie vorauszusehen war, nicht erfolgte.

Nach mehrwöchentlichem Stehen war das dickflüssige Anetholtrichlorid beinahe vollständig in weissen Nadeln erstarrt. Dieselben wurden von dem noch anhaftenden flüssigen Produkt durch Pressen zwischen Filtrierpapier befreit und aus Petroläther umkristallisiert. War derselbe zum grössten Teil verdunstet, so setzten sich weisse, sternförmig gruppierte Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 38° zeigten.

Oxydation des Anetholtrichlorids mit Chromsäure.

20 g Anetholtrichlorid wurden in Eisessig gelöst und allmählich mit 6 Mol. Chromsäure (= 47 g) versetzt. Die Einwirkung der Chromsäure war von Anfang an eine energische. Nach dem Versetzen mit Wasser sammelte sich nach einigem Stehen am Boden des Gefässes ein dunkles Oel. Die überstehende Chromoxydlösung wurde abgegossen, das Oel in Aether gelöst und im Scheidetrichter vom Wasser befreit. Die ätherische Lösung liess man nun einige Tage über geschmolzenem Chlorkalcium stehen und unterwarf dann das nach dem Abdunsten des Aethers erhaltene leichtbewegliche Oel einer Destillation im Vacuum. Um das lästige Stossen zu vermeiden, wurde aus dem Graphitbade destilliert.

Bei einem Druck von 18 mm ging das reine Keton bei 166—167° über.

Eine in dieser Fraktion vorgenommene Chlorbestimmung ergab aus 0,2977 g Subst. 0,3624 g AgCl = 30,11 % Cl statt 30,47 % Cl, wie es das Keton $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ verlangt.

Dieses aus dem Anetholtrichlorid erhaltene Keton bestand aus einer leicht beweglichen Flüssigkeit von gelber Farbe, während das Anetholtrichlorid selbst wasserklar und dickflüssig war.

Darstellung des Monobromanetholtrichlorids.

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3. \end{matrix}$$

25 g Anetholtrichlorid wurden in einem Rundkolben, der sich am Rückflusskühler befand, mittels Scheidetrichter allmählich mit der auf ein Mol. berechneten Menge Brom (5 ccm) versetzt. Schon bei den ersten Tropfen Brom begann eine reichliche Bromwasserstoff-

entwicklung unter Erwärmung des Kolbeninhaltes. War sämtliches Brom zugegeben, so wurde zur Vollendung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der dickflüssige Kolbeninhalt wurde nun in eine Abdampfschale gebracht und das überschüssige Brom und der gebildete Bromwasserstoff durch Erwärmen unter beständigem Umrühren der Masse verjagt.

Das so erhaltene Produkt bestand aus einem hellen Sirup, der auch nach mehrstündigem Stehen nicht kristallisierte. Wurde jedoch die Masse mit kaltem Alkohol angerieben, so erstarrte sie vollständig zu einem weissen pulverigen Körper, welcher durch scharfes Absaugen vom Alkohol befreit wurde. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Körpers aus Petroläther erhielt man derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 75—76°.

Eine darin vorgenommene Cl-Br-bestimmung ergab für

0,2616 g Subst. 0,4757 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0.0411 g Gewichtsabnahme.

AgCl-gehalt des Filters 0,0053 g.

Daraus berechnen sich 0,1757 g AgBr = 28,59 % Br

und 0,3058 g AgCl = 28,89 % Cl.

Ein Körper von der Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3\end{matrix}$

verlangt $\begin{cases}24{,}06\,\%\ \text{Br}\\32{,}03\,\%\ \text{Cl.}\end{cases}$

Dieses Resultat war ziemlich auffallend und konnte entweder daher rühren, dass das zur Analyse verwendete Material noch nicht von genügender Reinheit war, oder dass ein Fehler in der Cl-Br-bestimmung gemacht wurde.

Die bei 75—76° schmelzenden Kristalle wurden nun wiederholt aus Petroläther umkristallisiert, ohne dass sich ihr Schmelzpunkt änderte. Das analysierte Material musste demnach vollständig rein gewesen sein. Andrerseits stellte aber eine zweite Cl-Br-bestimmung, welche mit der zuerst ausgeführten übereinstimmende Werte ergab, mit Sicherheit fest, dass der Ueberschuss an Brom

und der Ausfall an Chlor nicht einem Fehler der Analyse zuzuschreiben war. Man erhielt für

0,2639 g Subst. 0,4820 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0413 g Gewichtsabnahme.
AgCl-gehalt des Filters 0,0037 g.
Daraus berechnen sich 0,1759 g AgBr = 28,36 % Br
und 0,3101 g AgCl = 29,06 % Cl.

Eine Erklärung für das eigentümliche Resultat der Cl-Br-bestimmung liess sich somit nur in der Annahme finden, dass bei der Einwirkung von Brom auf das Anetholtrichlorid nicht bloss ein Bromatom in den Kern eintrat, sondern dass auch in einigen Molekülen gleichzeitig ein Chloratom der Seitenkette durch Brom verdrängt und so neben einem Körper von der Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3\end{matrix}$ auch ein solcher von der Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CClBr\cdot CHCl\cdot CH_3\end{matrix}$ oder $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CCl_2\cdot CHBr\cdot CH_3\end{matrix}$ gebildet wurde, welcher mit dem ersteren isomorph und deshalb durch fraktionierte Kristallisation von demselben nicht zu trennen war.

Wie später gezeigt werden wird, liess sich mit Sicherheit nachweisen, dass bei der Bromierung des Anetholtrichlorids neben dem Monobromanetholtrichlorid in der That noch ein Körper entstand von der Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CCl_2\cdot CHBr\cdot CH_3.\end{matrix}$

Während so durch Einwirkung von Brom auf das Anetholtrichlorid sich kein einheitliches Produkt erzielen liess, konnte man zu einem reinen Monobromanetholtrichlorid gelangen, wenn man das durch Einwirkung von Zinkstaub auf das Monobromanetholmonochlordibromid erhaltene Reduktionsprodukt $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CCl=CH\cdot CH_3\end{matrix}$ mit Phosphorpentachlorid behandelte. Die doppelte Bindung der Seitenkette wurde durch die zwei von dem Phosphor-

pentachlorid abgegebenen Chloratome gelöst und ein Körper von der Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$, das Monobromanetholtrichlorid, gebildet.

Zur Darstellung dieses reinen Monobromanetholtrichlorids wurde folgendermassen verfahren.

20 g des Reduktionsproduktes wurden mit 16 g Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erhitzt, bis alles PCl_5 in Lösung gegangen war, und hierauf das gebildete Phosphortrichlorid aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Kolbeninhalt bestand aus einer braunen, gummiartigen Masse. Auf dem Wasserbade einige Zeit unter beständigem Umrühren erhitzt, erstarrte dieselbe zu einem graubraunen Körper. Wurde derselbe mit kaltem Alkohol angerieben, so erhielt man ein weisses Pulver, welches, mehrfach aus Petroläther umkristallisiert, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 74° lieferte.

Schneller gelangte man zu diesen Kristallen, wenn man das Reaktionsprodukt, ohne das Phosphortrichlorid vorher abzudestillieren, in eine grössere Menge Wasser goss, das ausgefallene halbfeste Produkt mehrfach mit Wasser wusch, dasselbe dann mit Aether auszog und im Scheidetrichter vom Wasser befreite. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man einen festen, beinahe weissen Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Petroläther die gleichen derben Kristalle vom Schmelzpunkt 74° ergab.

Eine darin vorgenommene Cl-Br-bestimmung lieferte

für 0,2659 g Subst. 0,4907 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0350 g Gewichtsabnahme.

AgCl-gehalt des Filters 0,0046 g.

Daraus berechnen sich 0,1493 g AgBr = 23,85 % Br

und 0,3462 g AgCl = 32,20 % Cl.

Das Monobromanetholtrichlorid $C_{10}H_{10}BrCl_3O$ verlangt { 24,06 % Br / 32,03 % Cl.

Dieses reine Monobromanetholtrichlorid unterscheidet sich von dem durch Einwirkung von Brom auf das Anetholtrichlorid erhaltenen Produkt nur durch seinen etwas niedrigeren Schmelzpunkt. Während das letztere bei 75—76° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des ersteren bei 74°.

Oxydation des Monobromanetholtrichlorids mit Chromsäure.

5 g des reinen, bei 74° schmelzenden Monobromanetholtrichlorids wurden in Eisessig gelöst und mit der auf 6 Mol. berechneten Menge Chromsäure oxydiert. Beim Ausfällen mit Wasser erhielt man ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches zur Reinigung mit verdünnter Sodalösung und Wasser ausgekocht wurde. Löste man das Oel in Petroläther, so setzten sich beim Verdunsten kleine Kristalle an der Wandung des Gefässes ab. Sobald sich eine Abscheidung von Oeltröpfchen bemerkbar machte, wurde der überstehende dunkelgefärbte Petroläther abgegossen, aus welchem sich allmählich ein rotbraunes Oel, jedenfalls nicht genügend oxydierte Substanz, abschied. Die erhaltenen Kristalle wurden nochmals aus Petroläther umkristallisiert und lieferten derbe, dem Monobromanetholtrichlorid vollkommen ähnliche Kristalle. Wies schon das Aussehen derselben mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass unverändertes Monobromanetholtrichlorid vorlag, so erfuhr diese Vermutung ihre zweifellose Bestätigung durch den Schmelzpunkt der Kristalle, welcher bei 74° lag und somit mit dem des Monobromanetholtrichlorids völlig übereinstimmte.

Das bei der Oxydation erhaltene rotbraune Oel wurde nochmals mit 6 Mol. Chromsäure in eisessigsaurer Lösung oxydiert. Beim Versetzen mit Wasser fiel ein heller, fester Körper aus, welcher, aus Alkohol umkristallisiert, feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 83—84° ergab.

Eine in den Nadeln vorgenommene Cl-Br-bestimmung lieferte für 0,2564 g Subst. 0,3893 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0362 g Gewichtsabnahme
AgCl-gehalt des Filters 0,0019 g.
Daraus berechnen sich 0,1536 g AgBr = 25,49 % Br
und 0,2376 g AgCl = 22,92 % Cl.

Ein Keton von der Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$
verlangt { 25,64 % Br
22,75 % Cl.

Die gefundenen Werte entsprechen dieser Formel.

Die grosse Menge Chromsäure, welche zur Darstellung dieses Ketons erforderlich war, musste befremden. Während bei den früheren Oxydationen 6—8 Mol. Chromsäure zur vollständigen Oxydation genügten, waren hier 12 Mol. notwendig.

Bei den sämtlichen vorhergehenden Oxydationen wurde Eisessig aus einem und demselben Ballon verwendet. Da die Oxydation des Anetholtrichlorids den letzten Rest desselben aufgebraucht hatte, gelangte bei der Oxydation des Monobromanetholtrichlorids ein anderer Eisessig zur Verwendung. Es lag nun die Vermutung nahe, dass der grössere Bedarf an Chromsäure mit diesem Eisessig in Zusammenhang stand. Enthielt derselbe noch Substanzen, welche durch Chromsäure oxydiert werden konnten, so beanspruchten diese einen Teil der Chromsäure für sich und machten so eine grössere Menge des Oxydationsmittels erforderlich.

Um die etwaige Anwesenheit solcher durch Chromsäure oxydierbaren Substanzen in dem Eisessig nachzuweisen, wurden 20 g Chromsäure in einem Becherglase mit nicht zu viel Eisessig versetzt. Sofort fand eine heftige Einwirkung statt. Der Eisessig geriet ins Sieden und aus dem Becherglase wurden zuletzt grosse Mengen von festem, flockigen Chromoxyd explosionsartig ausgeschleudert.

Diese äusserst heftige Reaktion liess auf eine starke Verunreinigung des Eisessigs schliessen.

Um die oxydablen Produkte aus dem Eisessig zu entfernen, wurde derselbe vor der Verwendung über Kaliumbichromat und Schwefelsäure destilliert. Die von 105—125° übergehenden Anteile wurden nochmals fraktioniert und die Fraktion 115—120° als reiner Eisessig aufgefangen.

Bei Anwendung dieses Eisessigs wurde das Monobromanetholtrichlorid schon durch 3 Mol. Chromsäure vollkommen oxydiert. Beim Ausfällen mit Wasser erhielt man einen festen, beinahe weissen Körper, welcher durch Umkristallisieren aus Alkohol schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 83—84° ergab.

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass nicht bloss der zur Oxydation des Monobromanetholtrichlorids verwendete Eisessig, sondern auch der bei der Darstellung der andern Ketone benützte unrein war, wenn auch nicht in so hohem Grade wie jener. Gewiss hätten auch hier bei Anwendung eines reinen Eisessigs 3 Mol. Chromsäure zur vollständigen Oxydation genügt.

Wie an früherer Stelle gezeigt wurde, bildete sich bei der Einwirkung von Brom auf das Anetholtrichlorid neben dem Monobromanetholtrichlorid noch ein Körper, welcher entweder die Formel

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix}$$

oder

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$$

besass und durch fraktionierte Kristallisation von dem Monobromanetholtrichlorid nicht getrennt werden konnte. Die Oxydation dieses gemischten, zusammenkristallisierenden Bromprodukts machte die Entscheidung möglich, welcher von den zwei Körpern sich neben dem Monobromanetholtrichlorid gebildet hatte.

Bekam man hiebei die gleichen, bei 83—84° schmelzenden Nadeln, welche durch Oxydation des reinen Monobromanetholtrichlorids erhalten wurden, so musste das Bromatom an dem mittelständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette sitzen, an welchem erfahrungsgemäss der bei der Oxydation wirkende Sauerstoff seinen Angriff nimmt. Dass ein Gemisch der zwei Körper

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$$

und

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix}$$

ein und dasselbe Keton $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ liefern, ist leicht einzusehen.

Liess sich dagegen neben den bei 83—84° schmelzenden Nadeln noch das Keton aus Monobromanetholmonochlordibromid gewinnen, welches bei 93° schmilzt, so hatte sich beim Bromieren des Anetholtrichlorids neben dem Monobromanetholtrichlorid noch der Körper $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$ gebildet.

Die Oxydation des gemischten Bromproduktes versprach daher zu interessanten Resultaten zu führen.

5 g desselben wurden in einen Rundkolben verbracht, der sich am Rückflusskühler befand, und die Lösung von 3 Mol. Chromsäure in reinem Eisessig mittels Scheidetrichter allmählich zugesetzt. So oft eine neue Menge der Lösung zugegeben wurde, fand eine lebhafte Reaktion statt, bei welcher das Auftreten von Bromdämpfen deutlich beobachtet werden konnte. Zur Vollendung der Reaktion wurde zuletzt noch einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim Versetzen mit Wasser schied sich das Oxydationsprodukt als fester, gelblicher Körper ab, welcher nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 83—84° lieferte.

Eine in diesen Nadeln vorgenommene Cl-Br-bestimmung ergab aus

3021 g Subst. 0,4552 g AgBr + AgCl

beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0423 g Gewichtsabnahme.

AgCl-gehalt des Filters 0,0034 g.

Daraus berechnen sich 0,1802 g BrAg = 25,38 % Br

und 0,2788 g AgCl = 22,82 % Cl.

Das aus dem reinen Monobromanetholtrichlorid gewonnene Keton verlangt $\begin{cases} 25{,}64\,\% \text{ Br} \\ 22{,}75\,\% \text{ Cl} \end{cases}$ und schmilzt bei 83—84°.

Da die vorliegenden Nadeln sowohl im Br-Cl-gehalt, als auch im Schmelzpunkt mit diesem Keton übereinstimmten, so konnte kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass dieselben mit dem Ketone identisch waren.

Das gemischte Bromprodukt, wie es durch Bromieren des Anetholtrichlorids erhalten wurde, konnte aber, wie schon bemerkt, nur dann ein reines Keton $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ bei der Oxydation ergeben, wenn der Körper, welcher bei der Bromierung neben dem Monobromanetholtrichlorid auftrat, die Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHBr \cdot CH_3 \end{matrix}$ besass, denn auch dieser musste bei der Oxydation das Keton $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ liefern.

Uebrigens konnte schon aus den bei der Oxydation auftretenden Bromdämpfen auf die Anwesenheit eines Körpers dieser Formel geschlossen werden.

Nachdem nunmehr eine Reihe von Derivaten des Anetholmonochlorids von mir dargestellt worden war, griff ich auf die schon früher durch Einleiten von Chlor in Anethol erhaltenen Produkte zurück und stellte eine weitere, zur näheren Untersuchung erforderliche Menge derselben dar.

Einwirkung von Chlorgas auf Anethol.

In 50 g reines Anethol wurde trockenes Chlorgas eingeleitet. Dasselbe wurde anfangs unter Erhitzen des Kolbens absorbiert, bald jedoch entwickelten sich reichliche Dämpfe von Salzsäure. Je länger Chlor eingeleitet wurde, desto zähflüssiger und dunkler wurde die Masse. Das Einleiten von Chlor wurde so lange fortgesetzt, bis Salzsäure nur noch spärlich auftrat und das Chlor unverändert wieder entwich. Das Reaktionsprodukt bestand alsdann aus einer rotbraunen, zähflüssigen Masse, welche beim Stehen an der Luft Salzsäure abspaltete.

Um eine Chlorbestimmung zu ermöglichen, wurde eine Probe des Produktes zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf in Aether gelöst und die ätherische Lösung einige Tage über geschmolzenem Chlorkalcium stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuumexsiccator hinterblieb eine gelbe, dickflüssige Masse, in welcher nunmehr eine Chlorbestimmung vorgenommen wurde. Dieselbe ergab für

0,3148 g Subst. 0,6823 g AgCl = 53,56 % Cl.
Ein Anetholtetrachlorid verlangt 49,65 % Cl,
ein Anetholpentachlorid . . . 55,04 % Cl.

Die Masse enthielt somit zwischen 4 und 5 Chloratome. Dass sich ein einheitliches Produkt bei der Chlorierung bilden würde, war von vornherein nicht anzunehmen.

Wie Cahours[1]) berichtete, zersetzte sich das von

[1]) Annal. B. 41. 63.

ihm durch Einleiten von Chlor in Anethol erhaltene zähflüssige Produkt, welches ebenfalls zwischen 4 und 5 Chloratome enthielt, bei einer Destillation vollkommen unter reichlicher Salzsäureabspaltung. Cahours nahm diese Destillation bei gewöhnlichem Drucke vor.

Ich versuchte nun, ob sich das Produkt nicht etwa im Vacuum destillieren liesse. Wie nun ein mit einer kleinen Menge des Produkts angestellter Vorversuch ergab, ging die Destillation bei vermindertem Druck glatt und ohne erheblichen Substanzverlust von statten, worauf die ganze Menge des zähflüssigen Chlorproduktes einer Destillation im Vacuum unterworfen wurde.

Bei einem Druck von 18 mm beschlug sich der Kühler, ohne dass er erhitzt wurde, mit Wassertropfen. Durch längeres Saugen konnte so vor der Destillation eine ziemliche Menge Wasser aus dem Produkt entfernt werden. Wurde nun erhitzt, so trat gleich von Anfang an trotz eingesetzter Kapillare und in den Destillationskolben gegebener Glasfäden ein äusserst heftiges Stossen auf, welches jedoch durch Anwendung eines höheren Drucks bedeutend gemindert wurde.

Demgemäss wurde die erste Destillation bei einem höheren Druck, und zwar bei 40 mm vorgenommen.

Gleich nach dem Erhitzen nahm der Kolbeninhalt eine dunklere Färbung an und konnte das Auftreten von Salzsäuredämpfen beobachtet werden. Ungefähr bei 140° trat eine solch mächtige Salzsäureabspaltung ein, dass der ganze Destillationsapparat mit weissen, undurchsichtigen Nebeln erfüllt wurde. Die ersten gelb gefärbten Tropfen gingen bei 170° über. Das Thermometer stieg hierauf rasch bis zu 195°, von welcher Temperatur an die eigentliche Destillation begann.

Es wurden im ganzen 3 Fraktionen aufgefangen.

1. Fraktion 195—200°.
2. „ 200—210°.
3. „ 210—225°.

Im Destillationskolben hinterblieb nur ein geringer, kohliger Rückstand.

Die innerhalb grosser Grenzen aufgefangenen Fraktionen wurden nun bei geringerem Drucke — bei 20 mm — nochmals fraktioniert, und zwar gestattete das bei der ersten Destillation entfernte Wasser diesmal eine ruhige, gleichmässige Destillation, auch wenn keine Kapillare eingesetzt wurde. Die Fraktionen bewegten sich diesmal innerhalb 5 Graden. Neben einem bei 160—180° übergehenden Vorlauf wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. von 180—185°.
2. „ 185—190°.
3. „ 190—195°.
4. von 195—200°.
5. „ 200—205°.

Eine nochmalige Fraktion bezweckte hauptsächlich die Absonderung der konstant siedenden Anteile. Die Destillation wurde ebenfalls bei einem Druck von 20 mm durchgeführt in der Weise, dass zuerst der Vorlauf 160 bis 180° destilliert wurde und sobald das Thermometer die Temperatur von 180° erreicht hatte, die Destillation unterbrochen und die nächstfolgende Fraktion 180—185° zugefügt wurde.

Dieses Unterbrechen der Destillation wirkte äusserst störend auf den Gang derselben ein; nicht nur dauerte es geraume Zeit, bis der Destillationsraum wieder so weit evacuiert war, dass erhitzt werden konnte, sondern oft gelang es auch nicht, genau wieder denselben Druck wie früher herzustellen.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wurde der im Halse des Fraktionskolbens befindliche Stopfen doppelt durchbohrt, in die eine Oeffnung das Thermometer, in die andere ein gut schliessender Scheidetrichter mit enger Ausflussröhre gebracht. Erreichte nun die Temperatur im Kolben den Grad, bei welchem die folgende Fraktion zugesetzt werden musste, so konnte diese durch den Scheidetrichter bequem in den Kolben gelangen, ohne dass eine Aenderung des Druckes stattfand. Es gelang

so, die Destillation in der Hälfte der seitherigen Zeit und mit grösserer Genauigkeit durchzuführen.

Bei der diesmaligen Destillation erhielt man hauptsächlich zwei, nur innerhalb weniger Grade übergehende Fraktionen:

die eine von 185—186°,
die andere „ 193—195°.

Diese beiden Fraktionen machten die Hauptmenge des Destillats aus. Durch wiederholtes Fraktionieren der andern Fraktionen konnte noch mehr innerhalb dieser Grenzen gesammelt werden.

Neben den zwei Hauptfraktionen wurden noch folgende kleinere Fraktionen gewonnen:

1. von 165—170°,
2. „ 170—175°,
3. „ 175—182° (sehr wenig),
4. von 182—185°,
5. „ 186—193°,
6. „ 195—200°.

Es wurden nun der Reihe nach in den Fraktionen mit Ausnahme der unbedeutenden Fraktionen 165—170° und 175—182° Chlorbestimmungen vorgenommen:

Fraktion 170—175° ergab für
0,2943 g Subst. 0,4646 g AgCl = 39,04 % Cl,
Fraktion 182—185° ergab für
0,2669 g Subst. 0,4410 g AgCl = 40,88 % Cl,
Fraktion 185—186° ergab für
0,2625 g Subst. 0,4509 g AgCl = 42,47 % Cl,
Fraktion 186—193° ergab für
0,2655 g Subst. 0,5048 g AgCl = 47,08 % Cl,
Fraktion 193—195° ergab für
0,2843 g Subst. 0,5685 g AgCl = 49,45 % Cl,
Fraktion 195—200° ergab für
0,2665 g Subst. 0,5539 g AgCl = 51,40 % Cl.

Wie aus dieser Anordnung hervorgeht, steigt der Chlorgehalt mit dem Siedepunkt der Fraktionen.

Als einheitliche Produkte konnten nur die beiden Hauptfraktionen 185—186° und 193—195° aufgefasst werden, indem sich den Chlorbestimmungen zufolge für

die erstere Fraktion 42,47 % Cl, für die letztere 49,45 % Cl berechnete, während ein Anetholtrichlorid 42,01 % Cl, ein Anetholtetrachlorid 49,65 % Cl verlangte.

Sämtliche Fraktionen besassen eine helle gelbe Färbung, welche jedoch bei den niederen Fraktionen 165 bis 170° und 170—175° beim Stehen im Lichte allmählich in eine dunklere überging; die höher gechlorten Anethole behielten dagegen auch nach langem Stehen ihre ursprüngliche Farbe bei.

Die Beweglichkeit der einzelnen Fraktionen nahm mit steigendem Chlorgehalt ab, so dass die niederst chlorierte Fraktion 170—175° leichtflüssig, die Fraktion 195—200° mit dem höchsten Chlorgehalt äusserst dickflüssig war.

Ein Behandeln mit Brom zeigte, dass in sämtlichen Fraktionen die doppelte Bindung durch Chlor aufgeschlossen war, indem das Brom von den Aetherlösungen der verschiedenen Chloride nicht unter Entfärbung absorbiert wurde.

Die Fraktion 185—186° bestand, wie die Chlorbestimmung ergeben hatte, aus einem dreifach gechlorten Anethol.

Dass dieses nicht mit dem Anetholtrichlorid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix},$$

welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anetholmonochlorid erhalten wurde, identisch war, ging sowohl aus der Verschiedenheit der Siedepunkte, als der Farbe der Chloride hervor. Während das durch Phosphorpentachlorid gebildete Anetholtrichlorid bei 15 mm Druck bei 169—171° mit wasserklarer Farbe überging und nach längerem Stehen vollständig erstarrte, besass das bei einem Druck von 20 mm bei 185—186° siedende dreifach gechlorte Anethol, wie es durch Einleiten von Chlor in Anethol erhalten wurde, eine hellgelbe Farbe und zeigte auch nach monatelangem Stehen keine Spur von Kristallisation.

Wie gezeigt wurde, war auch in diesem letzteren Chlorid die doppelte Bindung durch zwei Chloratome gelöst. Um nun über die Stellung des dritten Chloratoms Aufschluss zu erhalten, wurde die Fraktion 185 bis 186° mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Oxydation der Fraktion 185—186° mit Kaliumpermanganat.

10 g der Fraktion wurden mit der wässerigen Lösung von 10 g Kaliumpermanganat (= 3 At. O) am Rückflusskühler erhitzt. Schon nach kurzem Kochen war vollständige Entfärbung eingetreten, worauf weitere 6 g Kaliumpermanganat zugesetzt wurden. Nachdem auch diese entfärbt waren, wurde von dem gebildeten Mangansuperoxyd abfiltriert. Dasselbe schimmerte nach dem Abfliessen der Lösung in Regenbogenfarben, was von einer feinen Oelschicht nicht oxydierter Substanz herrührte. Zur Gewinnung derselben wurde der Braunstein mehrmals mit Aether ausgezogen, wobei man nach dem Verdunsten des Aethers eine geringe Menge eines gelben Oeles erhielt.

Da auch das Filtrat eine feine Oelschicht trug, die sich an der Wandung des Becherglases hinaufzog, wurde dasselbe mit dem gewonnenen Oel vereinigt und nochmals 6 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Nach zweistündigem Kochen war Entfärbung eingetreten. Eine herausgenommene Probe trug keine Oelschicht mehr, worauf die Oxydation als beendet betrachtet wurde.

Es wurde nun von dem Braunstein abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch sich ein voluminöser, weisser Niederschlag abschied. Durch Erhitzen im Wasserbade wurde derselbe zunächst kompakter gemacht, hierauf abfiltriert und mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen zeigte er den Schmelzpunkt 204°.

Anissäure schmilzt bei 185°.
Monochloranissäure „ „ 214—215°.
Dichloranissäure „ „ 196°.

Der Schmelzpunkt des Niederschlags, welcher durch mehrmaliges Auflösen des Körpers in Alkalien und Ausfällen mit Säuren keine Aenderung erfuhr, wies auf kein einheitliches Produkt hin.

Es wurde nun versucht, die in dem Niederschlag enthaltenen Säuren durch fraktionierte Kristallisation zu trennen.

Wurde der Niederschlag in heissem Alkohol gelöst, so schied sich beim Erkalten ein weisser Körper ab, von welchem abgesaugt wurde. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt 209°. Aus der Mutterlauge setzten sich beim Verdunsten des Alkohols allmählich winzige Nädelchen vom Schmelzpunkt 200° ab. Der bei 209° schmelzende Körper wurde nochmals umkristallisiert und die zuerst ausgeschiedenen Anteile abgesaugt: dieselben besassen den Schmelzpunkt 214°. Durch ein derartiges, wiederholtes Verfahren gelang es, den Niederschlag in einen höher und niederschmelzenden Körper zu trennen: der eine zeigte den Schmelzpunkt 214°, der andere den Schmelzpunkt 196°.

Eine in der bei 214° schmelzenden Säure vorgenommene Chlorbestimmung ergab für

0,3135 g Subst. 0,2394 g AgCl = 18,89%.

Monochloranissäure verlangt 19,03% Cl und schmilzt bei 214—215°.

Das Auftreten der Monochloranissäure war somit endgültig festgestellt, und zwar machte diese den weitaus grössten Teil des durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltenen Niederschlags aus.

Eine in dem bei 196° schmelzenden Körper vorgenommene Chlorbestimmung ergab für

0,2546 g Subst. 0,1758 g AgCl = 17,06% Cl.

Dichloranissäure verlangt 32,08% Cl.

Es lag somit klar, dass der bei 196° schmelzende Körper nicht aus Dichloranissäure bestand, wie man nach dem Schmelzpunkt hätte vermuten können: vielmehr musste er als ein Gemenge von Anissäure und Monochloranissäure betrachtet werden, da sein Chlorgehalt nicht einmal den der Monochloranissäure erreichte. In der That liess sich auch aus ihm durch wiederholt fraktioniertes Kristallisieren eine Säure vom konstanten Schmelzpunkt 185°, dem Schmelzpunkt der Anissäure, gewinnen, jedoch trat dieselbe nur in ganz geringen Mengen auf.

Um etwaige bei der Oxydation entstandene Essigsäure nachzuweisen, wurde das Filtrat des durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltenen Niederschlags einer Destillation unterworfen, und zwar wurde ungefähr ein Drittel des Filtrats überdestilliert. Das Destillat zeigte eine schwach saure Reaktion. Um dasselbe auf ein kleineres Volum zu bringen, wurde es mit Natronlauge neutralisiert, ziemlich eingedampft und dann mit Schwefelsäure destilliert. Das Destillat, welches die Essigsäure enthalten musste, wurde nun mit kohlensaurem Silber gekocht und noch heiss von dem überschüssigen Silberkarbonat abfiltriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats schieden sich beim Erkalten feine Nadeln ab, die schon ihrem Aeusseren nach als essigsaures Silber erkannt wurden.

0,2785 g des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,1799 g Ag = 64,59 % Ag.

Für essigsaures Silber berechnet sich 64,67 % Ag.

Die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation war demnach erwiesen.

Da bei der Oxydation neben reichlich Chloranissäure eine geringe Menge Anissäure erhalten wurde, eine in der Fraktion vorgenommene Chlorbestimmung aber ziemlich genau auf ein dreifach gechlortes Anethol stimmte, so musste die Chloranissäure von einem Monochloranetholdichlorid, die Anissäure dagegen von einem isomeren

Anetholtrichlorid herrühren, das alle Chloratome in der Seitenkette trug.

Dieses Anetholtrichlorid konnte nun mit dem früher beschriebenen, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anetholmonochlorid erhaltenen Anetholtrichlorid von der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$ identisch sein, konnte aber auch die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$ besitzen.

Dass sich bei der Chlorierung ein Anetholtrichlorid von der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl \end{matrix}$ bilden würde, war nicht wohl anzunehmen; denn nachdem einmal die doppelte Bindung durch zwei Chloratome gelöst war, wirkte das nächste in die Seitenkette gehende Chloratom jedenfalls substituierend an einem der zwei Kohlenstoffatome, an welchen sich schon ein Chloratom befand.

Hatte sich aber dennoch ein Körper dieser Formel gebildet, so musste man bei der Oxydation neben Anissäure noch auf eine gechlorte Essigsäure oder eine Ketonsäure von der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCl \cdot CO \cdot COOH \end{matrix}$ stossen.

Um diese eventuell gebildeten Säuren nachzuweisen, wurde der Destillationsrückstand, welcher nach dem Abdestillieren der Essigsäure hinterblieben war, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine sehr geringe Menge einer Säure zurück, welche ihrem Schmelzpunkt von 202° nach als ein Gemenge von Chloranissäure und Anissäure anzusehen war. Die Bildung eines Körpers $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl \end{matrix}$ war demnach ausgeschlossen.

Die bei der Oxydation der Fraktion erhaltenen Hauptoxydationsprodukte, Monochloranissäure und Essigsäure, berechtigen zu dem Schlusse, dass die Fraktion

185—186° zum weitaus grösten Teil aus einem Monochloranetholdichlorid von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 4\\ Cl & 3\\ CHCl\cdot CHCl\cdot CH_3 & 1\end{cases}$$

bestand. Das Chloratom des Kerns steht zur OCH_3-gruppe in der Orthostellung, zur Seitenkette $C_3H_5Cl_2$ in der Metastellung, denn der bei der Oxydation entstandenen Chloranissäure [1]) vom Schmelzpunkt 214° kommt die Formel zu $C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 4\\ Cl & 3\\ COOH & 1.\end{cases}$

Neben dem Monochloranetholdichlorid findet sich, wie aus dem Auftreten der Anissäure hervorgeht, in der Fraktion noch eine geringe Menge eines isomeren Anetholtrichlorids von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\ CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3\end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\ CHCl\cdot CCl_2\cdot CH_3.\end{matrix}$

Die endständige Methylgruppe der Seitenkette ist in allen Fällen unversehrt geblieben.

Da die Chlorbestimmung auch die Fraktion 193 bis 195° als einheitliches Produkt, und zwar als vierfach gechlortes Anethol erscheinen liess, so wurde die Fraktion analog der Fraktion 185—186° einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterzogen.

Oxydation der Fraktion 193—195° mit Kaliumpermanganat.

10 g der Fraktion wurden mit 22 g Kaliumpermanganat (= 6 At O) in wässeriger Lösung oxydiert. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde von dem gebildeten Mangansuperoxyd abfiltriert. Beim Ansäuern des Filtrats mit Schwefelsäure fiel ein dicker weisser

[1]) Schall, Dralle, Berichte 17, 2529.

Niederschlag aus, zu gleicher Zeit konnte eine Entwicklung von Kohlensäure deutlich wahrgenommen werden. Der Niederschlag wurde mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Er besass den Schmelzpunkt 198°.

Auch hier wurde das Verfahren der fraktionierten Kristallisation eingeschlagen, da dem Schmelzpunkt nach zu urteilen der Niederschlag nicht einheitlicher Natur war.

Es gelang so, den Niederschlag in zwei verschieden schmelzende Körper zu trennen. Der Schmelzpunkt des einen lag bei 214° und musste demnach als m-Chloranissäure (COOH in 1) aufgefasst werden.

Eine Chlorbestimmung bestätigte diese Ansicht; sie ergab für

0,2945 g Subst. 0,2255 g AgCl = 18,94% Cl.
Chloranissäure verlangt 19,03% Cl.

Der andere Körper schmolz dagegen bei 177°. Eine in ihm vorgenommene Chlorbestimmung ergab für

0,2421 g Subst. 0,1842 g AgCl = 18,82% Cl.

Da der gefundene Chlorgehalt einer Chloranissäure genügte, der Schmelzpunkt der o-Chloranissäure [1]) aber zu 176° angegeben wird, so konnte kein Zweifel darüber obwalten, dass der Körper vom Schmelzpunkt 177° aus o-Chloranissäure (COOH in 1) bestand.

Um die bei der Oxydation etwa entstandene Essigsäure nachzuweisen, wurde genau so verfahren wie bei der Fraktion 185—186°.

Das Filtrat des durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltenen Niederschlags wurde destilliert, bis ungefähr ein Drittel übergegangen war. Durch Kochen des Destillats mit kohlensaurem Silber liess sich nach dem Abfiltrieren und Eindampfen eine ziemliche Menge Silberacetat gewinnen.

[1]) Laurent, Berz. Jahresb. 23, 421.
[1]) Cahours, Annal. 56, 312.

0,1521 g hinterliessen beim Glühen 0,0979 g Ag = 64,42 % Ag statt 64,67 % Ag, berechnet auf essigsaures Silber.

Auch durch wiederholtes Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Aether konnte ebensowenig wie bei der Fraktion 185—186° eine Chloressigsäure oder Ketonsäure erhalten werden. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende geringe Rückstand musste seinem Schmelzpunkt 199° nach als ein Gemenge von o- und m-Chloranissäure angesehen werden.

Die endständige Methylgruppe war demnach, wie schon aus dem reichlichen Auftreten von Essigsäure hervorging, auch in den Anetholchloriden der Fraktion 193—195° intakt geblieben.

Den Oxydationsprodukten o-Chloranissäure, m-Chloranissäure und Essigsäure zufolge musste die Fraktion 193—195°, welche nach der Chlorbestimmung 4 Chloratome enthielt, aus 2 Monochloranetholtrichloriden bestehen.

Da die zwei bei der Oxydation erhaltenen Chloranissäuren die Formeln besitzen

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 4\\ Cl & 3\\ COOH & 1\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 4\\ Cl & 2\\ COOH & 1,\end{cases}$$

so kommen den Chloriden die Formel zu

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 4\\ Cl & 3\\ C_3H_4Cl_3 & 1\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 4\\ Cl & 2\\ C_3H_4Cl_3 & 1.\end{cases}$$

Von den drei in der Seitenkette befindlichen Chloratomen dienen zwei zur Lösung der doppelten Bindung, das dritte wirkt substituierend, wobei aber eine Substitution an der endständigen Kohlenstoffgruppe nach dem Vorhergehenden ausgeschlossen werden muss. Durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte nun nicht entschieden werden, an welches der zwei andern Kohlenstoffatome der Seitenkette dieses dritte Chloratom getreten

ist. Es muss somit die Frage offen gelassen werden, ob die zwei Monochloranetholtrichloride die Formel

$$C_6H_3Cl < \begin{matrix} OCH_3 \\ CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 \end{matrix}$$

oder

$$C_6H_3Cl < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$$

besitzen.

Was nun die Mengeverhältnisse betrifft, in denen die Chloride in der Fraktion 193—195° vorhanden sind, so weist die bei der Oxydation reichlicher auftretende Chloranissäure vom Schmelzpunkt 214° auf ein Ueberwiegen des Monochloranetholtrichlorids von der Stellung 1, 3, 4 hin, und zwar würde sich dem Verhältnis der zwei gefundenen Chloranissäuren gemäss die Fraktion ungefähr aus 2 Teilen Monochloranetholtrichlorid 1, 3, 4 und 1 Teil Monochloranetholtrichlorid 1, 2, 4 zusammensetzen.

Durch die Oxydation der zwei Fraktionen 185—186° und 193—195° bekam man einen Einblick, wie der Eintritt der Chloratome beim Einleiten von Chlor in Anethol erfolgte. Zuerst schlossen zwei Chloratome die doppelte Bindung der Seitenkette auf, das dritte wirkte substituierend in dem Kern, während das vierte Chloratom wieder in die Seitenkette trat.

Mit der Oxydation der Fraktion 194—195° wurden die durch Einleiten von Chlor in Anethol erhaltenen Produkte verlassen und zum Schlusse noch die Einwirkung von Brom auf das Keton aus Monobromanetholmonochlordibromid $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBrCl \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ untersucht, da Breuninger durch Bromieren eines ganz ähnlich konstituierten Ketons $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ interessante Resultate erzielt hatte.

Durch Erhitzen dieses Ketons mit einem Mol. Brom im geschlossenen Rohr auf 200° erhielt Breuninger eine dickflüssige Masse, welche nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs vollständig erstarrte. Wurde dieselbe in heissem Petroläther gelöst, so schied sich beim Erkalten das höher bromierte Keton in sternförmig gruppierten Nadeln ab. Der Bromgehalt dieser Nadeln stimmte nun gar nicht zu einem Keton $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$, dessen Bildung zu erwarten gewesen wäre; vielmehr berechtigten die Ergebnisse der Brombestimmung zur Annahme, dass sich bei der Bromierung ein Körper $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OH \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ gebildet habe.

Die Entstehung dieses Körpers erklärte sich Breuninger folgendermassen:

Es hatte sich wohl zuerst das zu erwartende Keton $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ gebildet, der entstandene Bromwasserstoff wirkte aber bei der hohen Temperatur von 200° zersetzend auf das Keton ein, in der Art, dass die OCH_3-gruppe abgespalten und durch die OH-gruppe ersetzt wurde.

Auch eine Elementaranalyse stimmte auf ein Keton von der Formel $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OH \\ CBr_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Hatte sich wirklich ein solches Keton gebildet, so musste es als Phenol sich in Alkalien lösen, eine Eigenschaft, welche ihm auch in der That zukam.

Breuninger versuchte nun das Natriumsalz des Phenols darzustellen, fand dabei aber, dass die Natronlauge zersetzend auf das Phenol einwirkte und unter Abspaltung von Brom einen neuen Körper bildete. Dieses Einwirkungsprodukt gewann Breuninger, wenn er die Lösung des Phenols in Natronlauge mit Schwefelsäure versetzte, worauf es als gelber Niederschlag ausfiel.

Auf Grund einer Elementaranalyse und mehrerer Brombestimmungen gab Breuninger dem gelben Körper die Formel $C_{18}H_{14}Br_4O_7$, wobei er sich den Vorgang bei der Bildung dieses Körpers so erklärte, dass die Natronlauge zunächst das Phenolat bildete, weiter aber auch die zwei Bromatome der Seitenkette eliminierte, welche nun durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt wurden. Zwei Moleküle des so entstandenen Körpers kondensierten sich unter Wasseraustritt zu einem Körper von der Formel

$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OH \\ COH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} > O = C_{18}H_{14}Br_4O_7$$
$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} COH \cdot CO \cdot CH_3 \\ OCH_3. \end{matrix}$$

Es war nun interessant zu erfahren, wie sich das Keton von der Formel $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ beim weiteren Bromieren verhielt, ob sich auch hier ein Phenol bildete, welches bei der Behandlung mit Alkalien eine Zersetzung erlitt.

Bromierung des Ketons.

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3. \end{matrix}$$

5 g des Ketons wurden mit der auf ein Mol. berechneten Menge Brom in eine Bombe eingeschlossen und mehrere Stunden auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine reichliche Menge Bromwasserstoff. Der Röhreninhalt bestand aus einer zähflüssigen, rotbraunen Masse, welche beim Erhitzen auf dem Wasserbade freies Brom abgab und auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Um eine vollständige Bromierung des Ketons zu erzielen, war somit die Anwendung einer höheren Temperatur geboten.

Es wurden nun neue 5 g des Ketons mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Der ziemlich leichtflüssige, rotbraune Röhreninhalt erstarrte nach dem Verjagen des entstandenen Bromwasserstoffs vollständig zu einem hellbraunen Körper. Wurde derselbe in heissem Petroläther gelöst, so fing beim Erkalten die dunkle Lösung an sich zu trüben und es setzte sich allmählich ein dunkles Oel am Boden des Gefässes ab. Von dem überstehenden Petroläther wurde abgegossen, sobald derselbe sich vollständig geklärt hatte. Aus dem Petroläther, der jetzt nur noch eine hellgelbe Färbung besass, schieden sich beim Verdunsten sternförmig gruppierte weisse Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 92° zeigten.

Eine in den Nadeln vorgenommene Cl-Br-bestimmung ergab für

0,2769 g Subst. 0,4612 g AgBr + AgCl
beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0881 g Gewichtsabnahme.
Gehalt des Filters 0,0011 g AgCl.
Daraus berechnen sich 0,3732 g AgBr = 57,32 % Br
und 0,0892 g AgCl = 7,96 % Cl.

Ein Keton

$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$ verlangt $\begin{cases} 55{,}10\,\% \text{ Br} \\ 8{,}17\,\% \text{ Cl.} \end{cases}$

Die gefundenen Werte genügen dieser Formel nicht, dagegen entsprechen sie einer Formel

$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OH \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3, \end{matrix}$$

welche $\begin{cases} 56{,}94\,\% \text{ Br} \\ 8{,}43\,\% \text{ Cl} \end{cases}$ erfordert.

Die Bromierung des Ketons wäre demnach in derselben Weise wie bei dem von Breuninger verwendeten Keton verlaufen. Es hätte sich zuerst das Keton

$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$ gebildet, der entstandene

Bromwasserstoff hätte aber bei der höheren Temperatur verseifend auf die OCH_3-gruppe gewirkt und die OH-gruppe zurückgebildet.

Mit dieser Annahme konnten nun die aus einer Elementaranalyse erhaltenen Resultate nicht in Einklang gebracht werden.

Denn 0,2802 g ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei

$$0{,}2782 \text{ g } CO_2 = 0{,}0759 \text{ g C} = 27{,}08\,\% \text{ C}$$
$$0{,}0493 \text{ g } H_2O = 0{,}0055 \text{ g H} = 1{,}95\,\% \text{ H},$$

während ein Körper $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OH \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ $\left\{ \begin{matrix} 25{,}62\,\% \text{ C} \\ 1{,}42\,\% \text{ H} \end{matrix} \right.$ verlangt.

Die aus der Elementaranalyse gewonnenen Werte sprechen vielmehr für die Bildung des Ketons

$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3, \end{matrix}$$

welches $\left\{ \begin{matrix} 27{,}63\,\% \text{ C} \\ 1{,}84\,\% \text{ H} \end{matrix} \right.$ erfordert.

Der geringen Menge Materials wegen konnte eine neue Cl-Br-bestimmung und Elementaranalyse nicht ausgeführt werden.

Ehe nun eine Erklärung abgegeben wurde, welche eine Vereinigung der anscheinend widerstrebenden Resultate der Halogenbestimmung und Elementaranalyse ermöglicht hätte, wurde der Körper auf sein Verhalten gegen Alkalien untersucht.

Wurde das höher bromierte Keton mit Natronlauge versetzt, so löste sich dasselbe in der Lauge unter tief dunkler Färbung auf. Da hiebei ein Erwärmen deutlich wahrgenommen werden konnte, so war mit Sicherheit anzunehmen, dass die Natronlauge nicht bloss als Lösungsmittel diente, sondern auch verändernd auf das Keton einwirkte.

War dieser Schluss falsch, so musste sich beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Säuren das ursprüngliche Keton wieder abscheiden; allein beim Ansäuern der

dunkeln Lösung mit Schwefelsäure fiel nicht dieses Keton, sondern ein gelber amorpher Niederschlag aus, während im Filtrat desselben durch salpetersaures Silber eine reichliche Menge Halogensilber nachgewiesen werden konnte. Die Natronlauge wirkte also in der That zersetzend auf das Keton ein.

Der durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene gelbe Niederschlag war leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. Da derselbe aus keinem Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden konnte, wurde er zur Reinigung mehreremale in Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. Zuletzt wurde das gelbe Pulver noch in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

Eine in dem Körper vorgenommene Halogenbestimmung ergab aus

0,2832 g Subst. 0,3135 g AgBr + AgCl.

Beim Erhitzen im Cl-strom 0,0730 g Gewichtsabnahme.

Aus diesem Gewichtsverlust berechnet sich nur AgBr.

Filtergehalt 0,0028 g AgBr.

Gesamtmenge AgBr — 0,3163 g entsprechend 47,53 % Br.

Eine Elementaranalyse ergab aus

I. 0,3102 g Subst. 0,4105 g CO_2 = 0,1119 g C = 36,08 % C
und 0,0779 g H_2O = 0,0086 g H = 2,77 % H

II. 0,2223 g Subst. 0,2952 g CO_2 = 0,0805 g C = 36,21 % C
und 0,0523 g H_2O = 0,0058 g H = 2,61 % H.

Diese Zahlen stimmen nun am besten zu einer Formel $C_{10}H_8Br_2O_3$, welche verlangt

35,72 % C	statt	gefunden	36,08 % C
2,38 % H	„	„	2,61 % H
47,62 % Br	„	„	47,53 % Br.

Da der neue Körper kein Chlor mehr enthielt, so musste die Natronlauge ihren Angriff an der Kohlenstoffgruppe genommen haben, an welche das Chloratom gebunden war.

Die Bildung eines Körpers $C_{10}H_8Br_2O_3$ konnte man sich folgendermassen erklären:

Bei der Bromierung des Ketons

$$C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

wurde die OCH_3-gruppe nicht in die OH-gruppe umgewandelt, sondern es hatte sich das Keton

$$C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBrCl \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

gebildet. Auf dieses Keton wirkt nun die Natronlauge in der Art ein, dass das Chloratom durch Hydroxyl ersetzt wird und so zuerst ein Körper entsteht von der Formel $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ C < \begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix} \end{matrix} \cdot CO \cdot CH_3$. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe, welche zu einem der zwei Bromatome des Kerns sich in γ-Stellung befindet, tritt nun aber sofort mit diesem Bromatom als Bromwasserstoff aus, während der Sauerstoff der Hydroxylgruppe die Bindung der zwei Kohlenstoffgruppen übernimmt.

Dem Endprodukt würde demnach die Formel

$$C_6H_2Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr \cdot CO \cdot CH_3 \\ O \end{matrix} = C_{10}H_8Br_2O_3$$

zukommen und wäre der Vorgang bei der Bildung desselben ganz analog dem bei der Bildung der γ-Lactone aus γ-Halogenfettsäuren durch Einwirkung von Natronlauge.

Nach den Resultaten, welche aus den Elementaranalysen des gelben Körpers gewonnen wurden, konnte füglich nicht mehr angenommen werden, dass bei der Bromierung des Ketons $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBrCl \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ die OCH_3-gruppe durch den entstandenen Bromwasserstoff zur OH-gruppe verseift wurde; vielmehr musste die Bildung des Ketons $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBrCl \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ als feststehend erachtet werden.

Dieser Annahme konnte die in den bei 92° schmelzenden Nadeln vorgenommene Cl-Br-bestimmung, welche für

ein Phenol von der Formel $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OH \\ CBrCl \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ stimmte, nicht im Wege stehen. Berechnet auf den Körper $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBrCl \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ ergab die Halogenbestimmung einen Ueberschuss an Brom und einen kleinen Ausfall an Chlor, welcher sich ohne Zwang durch die Annahme erklären liess, dass bei der Bromierung des Ketons $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ neben dem Eintritt eines weiteren Bromatoms in den Kern auch noch in einigen Molekülen ein Ersatz von Chlor durch Brom stattfand, ähnlich wie dies beim Bromieren des Anetholtrichlorids mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Zudem sprach ja auch die Elementaranalyse für die Bildung des Körpers $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Liess nun wieder einerseits die Löslichkeit des höher bromierten Ketons in Alkalien es für wahrscheinlich erscheinen, dass in demselben eine Hydroxylgruppe enthalten war, so war es andrerseits nicht ausgeschlossen, dass ein Körper $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ durch die Anwesenheit so vieler negativen Elemente einen säureähnlichen Charakter und damit die Fähigkeit erlangt hatte, sich in Alkalien zu lösen. Einen Beweis für die Möglichkeit dieser Anschauung besitzen wir z. B. in dem Verhalten des Trinitrobrombenzols. Während das Brombenzol sich indifferent gegen Alkalien verhält, trägt das Trinitrobrombenzol den Charakter einer Säure und löst sich somit leicht in Alkalien.

Die Oxydation des gelben Körpers mit Kaliumpermanganat gab nun ein Mittel in die Hand, zu entscheiden, ob die Einwirkung der Natronlauge auf das bei der Bromierung entstandene Keton $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CClBr \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$

wirklich in der weiter oben angegebenen Weise unter Bildung eines Körpers $C_6H_2Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBr\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ verlief oder ob eine Umsetzung in anderem Sinne stattfand. Erhielt man bei der Oxydation eine bromierte Anissäure, so konnte die aufgestellte Formel nicht die richtige sein, denn ein Körper $C_6H_2Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBr\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ konnte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unmöglich eine bromierte Anissäure liefern; dagegen sprach ein vollständiges Verbrennen des Körpers zu CO_2 für die Richtigkeit der Formel.

Leider war durch die Analysen des gelben Körpers das Material vollständig aufgebraucht worden und konnte somit dieser interessante Oxydationsversuch nicht mehr ausgeführt werden.

Mag nun auch die Konstitution des gelben Körpers, welchem nach den Analysen die Formel $C_{10}H_8Br_2O_3$ zukommt, nicht mit völliger Sicherheit festgestellt sein, so ist doch so viel sicher, dass in dem Körper noch die OCH_3-gruppe vorhanden ist und dass die Natronlauge ihre verändernde Wirkung zuerst an dem dem Kern zunächst befindlichen Kohlenstoffatom der Seitenkette ausgeübt hat.

Wie aus dem Vorhergegangenen hervorgeht, verlief die Bromierung des Ketons $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CClBr\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ und weiterhin die Einwirkung von Natronlauge auf das entstandene Keton $C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OCH_3\\CClBr\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ in wesentlich anderer Weise, als sich bei Breuninger die Bromierung des Ketons $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ und die Einwirkung der Natronlauge auf das bei der Bromierung entstandene Phenol $C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OH\\CBr_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ gestaltete.

Vorstehende Arbeit wurde in dem unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Hell stehenden Laboratorium für organische und synthetische Chemie an der Königl. Technischen Hochschule in Stuttgart ausgeführt.

Es drängt mich, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Hell, für den während meiner Arbeit mir zu teil gewordenen Rat und Beistand an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.